

Adsorptive Trennung von Gemischen kurzkettiger Alkane und Alkene an nanostrukturierten porösen Adsorbentien

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
genehmigte

Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Alex Wagener

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
Kaiserslautern 2011

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 15.04.2011

Dekan: Prof. Dr. J. Hartung

Promotionskommission:

Vorsitzender:	Prof. Dr. H. Sitzmann
1. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Hartmann

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2005 bis Mai 2009 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. S. Ernst für die interessante Themenstellung, die freundliche Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. M. Hartmann möchte ich für die Übernahme des Koreferates danken.

Herrn Prof. Dr. H. Sitzmann danke ich für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Weiterhin danke ich allen Kolleginnen und Kollegen im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern für die gute Zusammenarbeit, die freundliche Atmosphäre und die Hilfsbereitschaft.

I Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Literaturübersicht.....	3
2.1	Kurzkettige Alkane und Alkene	3
2.1.1	Allgemeines	3
2.1.2	Herstellung von kurzkettigen Alkenen mittels Steamcracken	4
2.1.3	Auftrennung des aus dem Steamcracker stammenden Produktstromes	6
2.1.3.1	Großtechnische Trennverfahren	6
2.1.3.2	Alternative Trennverfahren für die C ₂ -, C ₃ - und C ₄ -Schnitte	8
2.1.3.3	Literaturübersicht zur adsorptiven Alkan/Alken-Trennung an Molekularsieben.....	8
2.1.4	Verwendungszweck von C ₂ -, C ₃ - und C ₄ -Alkenen	12
2.1.4.1	Ethen	13
2.1.4.2	Propen	14
2.1.4.3	C ₄ -Alkene	15
2.2	Struktur und Eigenschaften der eingesetzten Adsorbentien	15
2.2.1	Zeolithe	16
2.2.1.1	ZSM-58	17
2.2.1.2	ZK-5	17
2.2.2	Aktivkohle	18
2.2.3	Metallorganische Koordinationspolymere	19
2.2.3.1	Strukturchemie und Aufbau von MOFs	20
2.2.3.2	Nutzungsmöglichkeiten für MOFs	23
2.2.3.3	Auswahl der metallorganischen Koordinationspolymere für die Auftrennung von Gemischen kurzkettiger Alkane und Alkene	25
2.2.3.4	Cu ₃ (btc) ₂ bzw. HKUST-1	26
2.2.3.5	Cu ₂ (<i>m</i> -bdc) ₂	27
2.2.3.6	Cu ₂ (bdc) ₂ (dabco)	28
2.2.3.7	Zn ₂ (bdc) ₂ (bpy)	29
2.2.3.8	Cu ₂ (bdc) ₂ (bpy)	30
2.2.3.9	MIL-53	30
2.2.3.10	MIL-96	31
2.3	Adsorption	32

2.3.1	Allgemeine Grundlagen.....	32
2.3.2	Stickstoff-Adsorptionsisothermen	34
2.3.3	Berechnung von Einkomponenten-Isothermen	36
2.3.3.1	Langmuir-Gleichung.....	36
2.3.3.2	BET-Gleichung.....	38
2.3.3.3	Sips-Gleichung	38
2.3.4	Berechnung der isosterischen Adsorptionseenthalpie	39
2.3.5	Adsorption im kontinuierlich durchströmten Festbett.....	40
3	Experimenteller Teil	44
3.1	Synthese und Aufarbeitung der verwendeten Adsorbentien.....	44
3.1.1	Zeolithe und Aktivkohle	44
3.1.1.1	ZSM-58.....	44
3.1.1.2	ZK-5.....	45
3.1.1.3	Aktivkohle	46
3.2	Synthese und Aufarbeitung der verwendeten metallorganischen Koordinationspolymeren	46
3.2.1	$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bzw. HKUST-1	46
3.2.2	$\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$	48
3.2.3	$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$	49
3.2.4	$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	49
3.2.5	$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	49
3.2.6	MIL-53.....	50
3.2.7	MIL-96.....	50
3.3	Charakterisierungsmethoden	51
3.3.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	51
3.3.2	Stickstoffadsorption.....	51
3.3.3	Thermogravimetrie	51
3.3.4	Rasterelektronenmikroskopie	52
3.3.5	UV/Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion	52
3.3.6	Atomabsorptionsspektroskopie.....	53
3.3.7	Adsorption von kurzkettigen Alkanen und Alkenen	53
3.3.8	Volumetrische Bestimmung der Adsorptionsisothermen	53
3.3.8.1	Apparativer Aufbau	54

3.3.8.2	Auswertung der Adsorptionsmessungen	55
3.3.9	Adsorption im kontinuierlich durchströmten Festbett	56
3.3.9.1	Apparativer Aufbau	56
3.3.9.2	Versuchsdurchführung	56
3.3.9.3	Analyse der Gasgemische	58
3.3.9.4	Auswertung der Messungen zur Adsorption im kontinuierlich betriebenen Festbettadsorber	59
3.4	Desorption	60
3.4.1	Kontinuierlich durchströmtes Festbett	60
3.4.2	Thermogravimetrie / Massenspektrometrie	61
4	Ergebnisse und Diskussion	62
4.1	Charakterisierung der verwendeten Adsorbentien	62
4.1.1	Charakterisierung der Zeolithe und Aktivkohle	62
4.1.1.1	Kristallinität und Phasenreinheit	62
4.1.1.2	Chemische Analyse	63
4.1.1.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	64
4.1.1.4	Stickstoffadsorption	65
4.1.2	Charakterisierung der metallorganischen Koordinationspolymeren	67
4.1.2.1	Kristallinität und Phasenreinheit	67
4.1.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	73
4.1.2.3	Stickstoffadsorption	76
4.1.2.4	Thermogravimetrie	82
4.1.2.5	Wahl der Synthesemethode für $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$	86
4.1.2.6	Stabilität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ gegenüber Druckeinwirkung und Luftfeuchtigkeit	86
4.2	Einkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte von kurzkettigen Alkanen und Alkenen	90
4.2.1	Adsorption von Ethan und Ethen	91
4.2.2	Adsorption von Propan und Propen	105
4.2.3	Adsorption von <i>n</i> -Butan und 1-Buten	116
4.2.4	Modellierung der Einkomponenten-Adsorptionsisothermen	125
4.2.5	Adsorptionswärmen der $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -Adsorbate	132
4.2.6	UV-Vis-Spektroskopische Charakterisierung der $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -Adsorbate	139
4.2.7	Regenerierbarkeit von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$	142

4.3	Adsorption im kontinuierlich durchströmten Festbett.....	143
4.3.1	Adsorption von Einzelkomponenten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$	143
4.3.1.1	Variation des Partialdrucks.....	143
4.3.1.2	Einfluss der Filmdiffusion.....	147
4.3.1.3	Einfluss der Makroporendiffusion.....	151
4.3.2	Konkurrierende Adsorption von Alkan/Alken-Gemischen.....	153
4.3.2.1	Ethan/Ethen-Mischungen.....	154
4.3.2.2	Propan/Propen-Mischungen.....	162
4.3.2.3	<i>n</i> -Butan/1-Buten-Mischungen.....	170
4.3.3	Fazit.....	178
4.4	Desorptionsuntersuchungen.....	181
4.4.1	Desorption von Einzelkomponenten von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$	181
4.4.2	Desorption von Gemischen.....	186
4.4.2.1	Ethan und Ethen.....	186
4.4.2.2	Propan und Propen.....	187
4.4.2.3	<i>n</i> -Butan und 1-Buten.....	189
5	Zusammenfassung.....	192
6	Verwendete Chemikalien.....	195
7	Literaturverzeichnis.....	196

II Abkürzungsverzeichnis

II.1 Abkürzungen

A	Spezifische Oberfläche
adc	Acetylendicarboxylat
atds	Anthracendisulfit
atc	Adamantantetracarboxylat
atm	Atmosphärisch
bbdc	5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-benzoldicarboxylat
bdc	1,4-Benzoldicarboxylat
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bpndc	Benzophenon-4,4'-dicarboxylat
bpy	4,4'-Bipyridin
btb	Benzoltribenzoat
btc	1,3,5-Benzoltricarboxylat
BTC	Breakthrough Capacity
BTT	Breakthrough Time
d	Tage
dabco	1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan
DAC	Dynamic Adsorption Capacity
DCC	Deep Catalytic Cracking
dhbc	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DMF	N,N-Dimethylformamid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ETBE	Ethyl- <i>tert</i> -butylether
FCC	Fluid catalytic cracking
h	Stunden
ht	High Temperature
hfipbb	4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)bis(benzoesäure)
hmt	Hexamethylentetramin
hydro	Hydrothermal
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
lp	Large Pore

lt	Low Temperature
min	Minuten
MOF	Metal-Organic Framework
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
MTZ	Massentransferzone
np	Narrow Pore
pdc	Pyrendicarbonsäure
pyz	Pyrazin
pzdc	2,3-Pyrazindicarbonsäure
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBU	Secondary building units
solv	Solvothermal
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar

II.2 Formelzeichen

b	mbar^{-1}	Langmuir- bzw. BET-Konstante
c	mol l^{-1}	Konzentration
D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
d_p	nm	Partikeldurchmesser
E	kJ mol^{-1}	Energie
F	A s^{-1}	Peakfläche im Gaschromatogramm
ΔH_{ads}	kJ mol^{-1}	Adsorptionsenthalpie
ΔH_B	kJ mol^{-1}	Bindungsenthalpie
ΔH_v	kJ mol^{-1}	Verdampfungsenthalpie
k	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante
L	m	Länge des Festbetts
n	mol	Stoffmenge
N	-	Anzahl der Adsorptionsschichten
p	mbar	Druck
Re	-	Reynolds-Zahl
R	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Gaskonstante
Sc	-	Schmidt-Zahl

Sh	-	Sherwood-Zahl
t	-	Sips-Parameter
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
u	m s^{-1}	Strömungsgeschwindigkeit
V	cm^3	Volumen
\dot{V}	$\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	Volumenstrom
V_G	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Porenvolumen nach Gurvitch
W	kJ mol^{-1}	Arbeit
x	-	Stoffmengenbruch in der adsorbierten Phase
X	kg kg^{-1}	Beladung
y	-	Stoffmengenbruch in der fluiden Phase
β	m s^{-1}	Stoffübergangskoeffizient
ε_s	-	Schüttungsporosität
Ω	Gew.-%	Beladung
Γ	mmol g^{-1}	Adsorbierte Stoffmenge
λ	nm	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
ν	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	kinematische Zähigkeit
θ_F	-	Belegter Oberflächenanteil
θ	°	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung
ρ	g cm^{-3}	Dichte
τ	s	Verweilzeit

II.3 Indizes

a	Adsorbat
ads	Adsorbiert
Ads	Adsorbens
Anf	Anfang
c	Konzentrationsfront
f	Endzustand
g	Gas
G	Gurvitch

Ges	Gesamt
Gl	Gleichgewicht
i	Ausgangszustand
i, j	Komponente i, j
l	Fluide Phase
mon	Monoschicht
Probe	Probe
Ref	Referenz
tot	Gesamt

1 Einleitung und Problemstellung

Zahlreiche wirtschaftlich bedeutsame Produkte wie beispielsweise Kunststoffe, Farben, Polymere oder Arzneimittel werden direkt aus Erdöl oder aus petrochemischen Zwischenverbindungen hergestellt. Die Produktion dieser Stoffe basiert vor allem auf der Verarbeitung von drei Typen von Verbindungen, welche aus dem Erdöl gewonnen werden: die C_2 - C_4 Alkene, die C_6 - C_8 Aromaten und das Synthesegas. Die Alkene werden technisch üblicherweise durch Steamcracken von Naphtha gewonnen. Hierbei wird ein Gemisch an verschiedenen Kohlenwasserstoffen gebildet, dessen Zusammensetzung unter anderem von den Reaktionsbedingungen und vom Edukt abhängt [1] (S. 550-553). Die selektive Auftrennung der Alkene aus dem auf diese Weise gewonnenen Alkan/Alken-Gemisch erfolgt gegenwärtig mittels Rektifikation. Aufgrund der ähnlichen Siedepunkte des Alkans und des Alkens, und der dadurch erforderlichen großen Bodenzahl sowie der teilweise tiefen Temperaturen und hohen Drücken bei der Tieftemperaturrektifikation, stellen die Alken/Alkan-Trennungen einen der energieintensivsten Prozesse in der chemischen Industrie dar.

Obwohl die Rektifikation eine zuverlässige Trennmethode ist, wird wegen der steigenden Nachfrage an Alkenen und der hohen Betriebskosten nach Alternativen gesucht. Hierbei bietet sich die selektive Adsorption einer oder mehrerer Komponenten an porösen Feststoffen als Trennmethode an, da dieser Trennprozess nicht so energieintensiv wie die Rektifikation ist. Bei der selektiven Adsorption werden eine oder mehrere Komponenten im Adsorbens gebunden, während die anderen die Adsorbenschüttung mehr oder weniger ungehindert „hindurchströmen“ können. Die adsorbierten Komponenten können anschließend durch Verminderung des Drucks (Pressure Swing Adsorption) oder Erhöhung der Temperatur (Temperature Swing Adsorption) wiedergewonnen werden. Idealerweise wird die Adsorption bei Umgebungsdruck und -temperatur durchgeführt, so dass die tiefen Temperaturen und Drücke, wie sie bei der Rektifikation erforderlich sind, entfallen. Die selektive Adsorption einer Komponente lässt sich realisieren, indem die unterschiedlichen Adsorptionsaffinitäten ausgenutzt werden, wie z.B. die unterschiedliche Gleichgewichtsbeladung oder unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten im Adsorbens. Molekularsiebe oder Zeolithe mit bestimmten Porenabmessungen sind in der Lage, bestimmte Komponenten von Fluidgemischen zu trennen. Zeolithe besitzen regelmäßige mikroporöse Strukturen, welche eine formselektive Auftrennung von Gemischen ermöglichen. Die kommerziell erhältlichen

Adsorbentien (z.B. Aktivkohle) zeigen in der Auftrennung von Alkan/Alken-Gemischen jedoch oft keine signifikanten Selektivitäten bezüglich einer Komponente des Alkan/Alken-Gemisches, so dass geeignetere Adsorbentien gefunden werden müssen.

Seit Anfang der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts wird eine neue Klasse poröser Feststoffe untersucht. Es handelt sich hierbei um sogenannte „**Metal-Organic Frameworks**“ (Abkürzung: MOFs). Dieser Begriff wurde 1995 von *Yaghi et al.* für poröse metallorganische Koordinationspolymere eingeführt [2]. Es sind mittlerweile über 13000 kristalline metallorganische Koordinationspolymere in der „Cambridge Structure Database“ katalogisiert, von denen einige vielversprechende Eigenschaften hinsichtlich der Katalyse, Gasspeicherung und -trennung aufweisen [3]. Dank der modularen Bauweise dieser Materialien können ihre Eigenschaften theoretisch den jeweiligen Anwendungen entsprechend angepasst werden. So sind beispielsweise MOFs mit ungesättigten, d.h. freien, Koordinationsstellen am Metallcluster des Gerüsts bekannt, mit denen Gastmoleküle Wechselwirkungen eingehen können. Eine Wechselwirkung dieser freien Koordinationsstellen mit dem Alken ist denkbar, was eine Auftrennung von Alkan/Alken-Gemischen ermöglichen würde. Es ist beispielsweise bekannt, dass geträgerte Cu^+ -Ionen eine deutlich stärkere Bindung mit Alkenen als mit den entsprechenden Alkanen eingehen [4].

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung potentiell geeigneter MOFs für die Trennung von kurzkettigen Alkan/Alken-Gasgemischen. Die eingesetzten Materialien unterscheiden sich dabei in Struktur, chemischer Zusammensetzung und Porosität. Es soll untersucht werden, wie sich Veränderungen des Porendurchmessers, die Anwesenheit von freien Koordinationsstellen, die unterschiedlichen Metalle im Adsorbensgerüst sowie die flexiblen Eigenschaften von verschiedenen MOFs auf die Trennleistung dieser Adsorbentien auswirken. Als Vergleich werden zwei Typen von 8-Ring-Zeolithen, welche bekannt sind für ihre Fähigkeit Propan/Propen-Gemische aufzutrennen sowie Aktivkohle, welche breite Verwendung als Adsorbens findet, herangezogen. Die Erprobung der Materialien erfolgt mittels statischer Adsorption und kontinuierlicher Adsorption im Festbettadsorber.

2 Literaturübersicht

2.1 Kurzkettige Alkane und Alkene

2.1.1 Allgemeines

Als Alkene werden Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen bezeichnet. Alkene unterscheiden sich bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften nicht stark von den entsprechenden Alkanen mit gleicher C-Zahl (s. Tabelle 2.1), sind aber im Gegensatz zu diesen aufgrund ihrer Doppelbindung deutlich reaktionsfähiger.

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften von kurzkettigen Alkanen und Alkenen [5, 6].

Verbindung	Summen- formel	Relative Dichte bei 25 °C*	Schmelzpunkt bei 1,013 bar / °C	Siedepunkt bei 1,013 bar / °C	Dampfdruck bei 21 °C / bar
Ethan	C ₂ H ₆	1,05	-183	-88,6	39
Ethen	C ₂ H ₄	0,98	-169	-103,7	48
Propan	C ₃ H ₈	1,56	-188	-42,1	8,7
Propen	C ₃ H ₆	1,48	-185	-47,7	10,3
<i>n</i> -Butan	C ₄ H ₁₀	2,09	-138	-0,5	2,1
1-Buten	C ₄ H ₈	2,01	-185	-6,3	2,7
<i>iso</i> -Butan	C ₄ H ₁₀	2,09	-160	-11,1	3,1
<i>iso</i> -Buten	C ₄ H ₈	2,01	-141	-7,1	2,6

*: Relative Dichte von Luft = 1

Das Reaktionsverhalten wird dabei weitgehend durch die π -Bindung mit ihrer relativ kleinen π -Bindungsenergie bestimmt. Bei Additionsreaktionen an die Doppelbindung setzen sich viele gasförmige Alkene zu Ölen um, weshalb diese Stoffe früher als Olefine (von lat. oleum facere, Öl machen) bezeichnet wurden. Die sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome führt zur Ausbildung von Dipolmomenten und zu einer relativ erhöhten Acidität der Alkenyl-Wasserstoffatome im Vergleich zu Alkyl-Wasserstoffatomen [7].

Die Produktion in der petrochemischen Industrie basiert vor allem auf der Verarbeitung von drei Arten von organischen Grundchemikalien: den C₂-C₄-Alkenen und -Alkinen, den C₆-C₈

Aromaten und dem Synthesegas. Die jährlichen Produktionsmengen der wichtigsten organischen Grundchemikalien ist in Tabelle 2.2 gezeigt [8] (S. 531). Es wird deutlich, dass Ethen und Propen die größte Bedeutung zukommt.

Tabelle 2.2: Produktionsmengen wichtiger organischer Grundchemikalien (2000/2001, 10^6 t/a) [8].

Verbindung	Welt	Westeuropa	Deutschland
Ethen	88,4	19,6	4,9
Propen	45,9	13,4	3,5
Butadien	7,8	2,5	0,7
Benzol	29,3	7,5	2,3
Toluol	13,0	2,1	0,4
Xylole	24,0	2,3	0,5
Ethin	0,4	0,2	<0,1

Sogenannte petrochemische Primärverbindungen (C_2 -, C_3 - und C_4 -Alkene sowie Aromaten) werden gewöhnlich aus Erdöl und Erdgas gewonnen. Aus diesen Verbindungen werden direkt oder über Zwischenprodukte wirtschaftlich wichtige Materialien wie Kunststoffe, Kunstfasern, Reinigungsmittel, Baumaterial und Dünger hergestellt. Aber auch Insektizide, Klebstoffe und Arzneimittel beinhalten in ihrem Syntheseweg eine oder mehrere dieser Basischemikalien. Die Hauptquellen dieser petrochemischen Primärverbindungen, Erdöl und Erdgas, liegen als Gemisch aus relativ unreaktiven gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (sowohl cyclisch als auch nichtcyclisch) vor. Kurzkettige Alkene kommen in Erdöl und Erdgas in der Regel nur in sehr geringen Mengen vor, weshalb deren direkte Gewinnung aus diesen Quellen nicht von wirtschaftlicher Bedeutung ist. Über geeignete Verfahren kann aber ein Gemisch aus verschiedenen kurzkettigen Alkanen und Alkenen hergestellt werden, was für die weitere Verarbeitung eine Auftrennung in die einzelnen Komponenten erforderlich macht.

2.1.2 Herstellung von kurzkettigen Alkenen mittels Steamcracken

Alkene werden überwiegend über Steamcracking (Dampfspalten) von Kohlenwasserstoffen gewonnen, jedoch wird Propen trotz zunehmender Steamcrackerkapazitäten weiterhin

Mangelware bleiben [1] (S. 542). Daneben werden für die Alkenherstellung auch katalytisches Cracken [9] (FCC-, DCC-Verfahren), Methanol-to-Olefin-Prozesse [10], Dehydrierung [11] sowie Metathese [12] eingesetzt. Als Einsatzstoffe für das Steamcracken werden, abhängig vom Standort der Anlage und von der Zusammensetzung des Rohöls, verschiedene Erdgas- und Erdölfraktionen verwendet, da sie leichter handzuhaben sind als beispielsweise Rohöl. Üblicherweise werden Steamcracker mit Ethan und Propan (USA) oder Naphtha (Europa und Japan) gespeist. Der Einsatzstoff Naphtha (= Leichtbenzin) wird in Gegenwart von Wasserdampf im Wesentlichen über einen (nicht-katalytischen) radikalischen Mechanismus gespalten, wobei als Kopplungsprodukte Propen, Butene, Butadiene und Aromaten gewonnen werden [13]. Bei diesem Verfahren werden Temperaturen von 800 bis 900 °C benötigt, da die Bildung von kurzkettigen Olefinen in diesem Temperaturbereich thermodynamisch begünstigt ist. Außerdem muss das Reaktionsgemisch nach der Reaktion schnell abgekühlt werden, um die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren. Durch Zumischen von Wasserdampf werden Koksablagerung sowie die Bildung von Polymerisaten verhindert. Die genaue Produktverteilung hängt von der Fahrweise des Reaktors ab: mit höheren Temperaturen nimmt auch der Anteil des Ethens zu. Sofort nach der Reaktion werden die Produkte abgekühlt, um Folgereaktionen der Alkene zu verhindern. Die Reaktionsprodukte werden anschließend in mehreren (z.T. Tieftemperatur-) Rektifikationsschritten aufgetrennt. Tabelle 2.3 zeigt eine typische Produktzusammensetzung für einen Naphtha-Steamcracker.

Tabelle 2.3: Typische Produktzusammensetzung beim Naphtha-Steamcracker (Ultrakurzzeit-Fahrweise, T = 855-885 °C) [1] (S. 564).

Produkt	Anteil / Gew.-%
Wasserstoff & Kohlenstoffmonoxid	1,0
Methan	15,4
Ethin	0,7
Ethen	31,0
Ethan	3,4
Propin & Propen	16,2
Propan	0,4
C ₄	9,6
Pyrolysebenzin	19,3
Crackmittelöl	3,0

Insbesondere die Olefine Ethen und Propen sowie das Pyrolysebenzin, das große Anteile an BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylol) enthält, bilden die wichtigsten Primärprodukte der Petrochemie. Daneben wird auch der C₄-Schnitt weiter aufgearbeitet und für die Herstellung von petrochemischen Zwischenprodukten oder Kraftstoffzusätzen (z.B. ETBE) genutzt.

2.1.3 Auftrennung des aus dem Steamcracker stammenden Produktstromes

2.1.3.1 Großtechnische Trennverfahren

Abbildung 2.1 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensschema zur Auftrennung der Steamcracker-Gase [8] (S. 536). Zur Trennung werden die den Steamcracker verlassenden Crackgase zunächst im Wasser- und anschließend im Ölquencher **1** u. **2** auf 110 °C abgekühlt. Das Kopfprodukt wird in der Kolonne **3** in flüssiges Crackbenzin und Crackgase aufgespalten. In einem Verdichter **4** werden die Crackgase auf ca. 35 bar komprimiert. Die im Gemisch enthaltenen Spuren an Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff werden mit Hilfe einer zweistufigen „Saugergaswäsche“ **5** herausgewaschen. Anschließend wird das Gas weiter abgekühlt **6** und an Molekularsieben getrocknet **7**. Die Ethankolonne **8** liefert als Kopfprodukt ein Gemisch aus gasförmigem Wasserstoff, Methan, Ethan, Ethen und Ethin. Als Sumpfprodukt wird ein C₃₊-Schnitt gewonnen. Bevor das Kopfprodukt gekühlt wird **10**, muss das Ethin entweder abgetrennt oder hydriert werden **9**. Anschließend werden in der Methankolonne **11** Wasserstoff und Methan abdestilliert. Die daran anschließende Ethan/Ethen-Rektifikation **12** erfordert wegen der sehr ähnlichen Siedepunkte der beiden Stoffe eine Kolonne mit 80 bis 100 Böden und einen Druck von 23 bar [14]. Das als Sumpfprodukt anfallende Ethan kann wieder zum Steamcracker zurückgeführt werden. Der C₃₊-Schnitt wird in der Propan-Kolonne **13** in C₃- und C₄₊-Schnitte aufgetrennt. Die nachfolgende Trennung von Propan und Propen erfordert wie bei Ethan und Ethen aufgrund der sehr nahe beieinander liegenden Siedetemperaturen eine wirksame Tieftemperatur-Kolonne **14** mit 150 bis 200 Böden und einem Rücklaufverhältnis von 0,90-0,97 [1] (S. 630). Die Propan-Propen Trennung erfolgt bei einem Druck von 3 bar [14]. Das Sumpfprodukt der Propan-Kolonne wird schließlich in der Butankolonne **15** in einen C₄- und einen C₅₊-Schnitt aufgetrennt. Der C₄-Schnitt wird anschließend mittels Rektifikation und Extraktivrektifikation in die einzelnen Komponenten aufgetrennt.

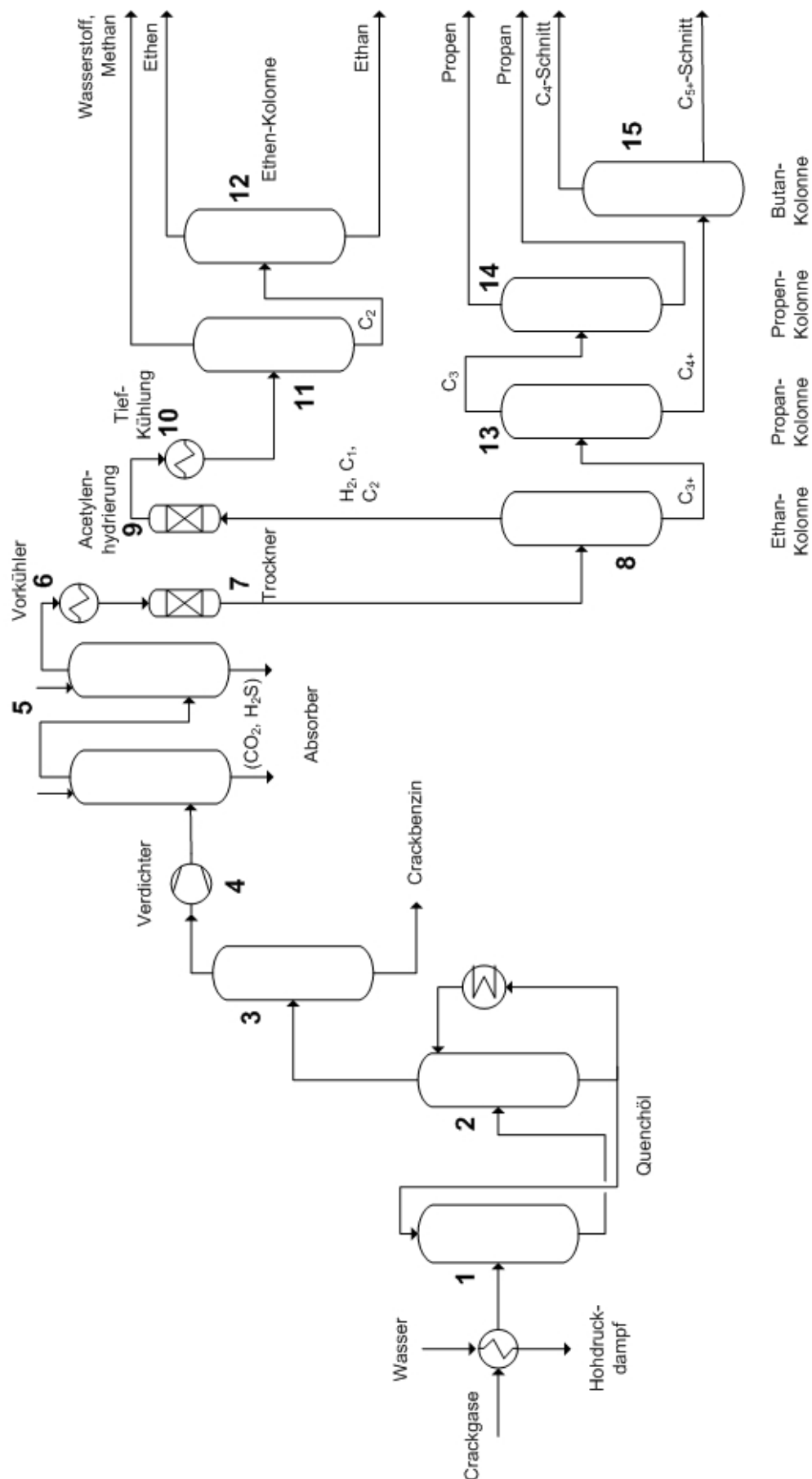


Abbildung 2.1: Aufarbeitung des Steamcracker-Produktstroms (nach [8] (S. 536)).

2.1.3.2 Alternative Trennverfahren für die C₂-, C₃- und C₄-Schnitte

Die selektive Abtrennung der Alkene aus den aus dem Steamcracker gewonnenen Alkan/Alken-Gemischen erfolgt gegenwärtig durch (z.T. Tieftemperatur-) Rektifikation. Aufgrund der ähnlichen Siedepunkte von Alkan und Alken des C₂- und C₃-Schnittes und der erforderlichen hohen Reinheit der Alkene, werden Kolonnen mit großen Bodenzahlen sowie z.T. tiefen Temperaturen benötigt. Diese (Tieftemperatur-) Trennverfahren zählen zu den energieintensivsten Prozessen in der chemischen Industrie und haben einen erheblichen Anteil an den Kosten des Endproduktes. So verursachen Destillationsprozesse in der petrochemischen Industrie 40 % des gesamten Energieverbrauchs und benötigen dabei täglich ein Energieäquivalent von 100000 Barrel Rohöl (1 Barrel \approx 159 L) [15]. Aus diesem Grund gewinnt in Zeiten stetig steigender Rohstoff- und Energiekosten eine effiziente und kostengünstige Stofftrennung, z.B. mittels Adsorption oder Membranen, immer mehr an Bedeutung [16].

2.1.3.3 Literaturübersicht zur adsorptiven Alkan/Alken-Trennung an Molekularsieben

Adsorptive Trennverfahren stellen vor allem bei Gasen, welche zur Auftrennung verflüssigt werden müssen, eine wirtschaftlich interessante Alternative dar, da in diesem Fall auf eine aufwändige Kompression und Kühlung verzichtet werden kann. Bei diesem Prozess wird eine Komponente des Gemisches selektiv adsorbiert. Die Wiedergewinnung des adsorbierten Gases kann dann beispielsweise über Druck- oder Temperaturwechsel erfolgen (pressure oder temperature swing adsorption) [17-19]. Für eine industrielle Anwendung sollte das Adsorbens hohe Adsorpt-Beladungen ermöglichen, hohe Selektivitäten für bestimmte Adsorptive besitzen, gute Adsorptionsgeschwindigkeiten und Desorptionseigenschaften sowie eine hohe Regenerierbarkeit aufweisen. Außerdem sollte es chemisch und mechanisch stabil und günstig im Preis sein. Die kommerziell erhältlichen Adsorbentien besitzen jedoch in der Regel nur geringe Selektivitäten für Alkene und zeigen für die Alkan/Alken-Trennung nur eine begrenzte Trennwirkung. Weitere Nachteile liegen oft in Diffusionsproblemen und den relativ geringen spezifischen Oberflächen dieser Adsorbentien.

Die Auftrennung von Gasgemischen durch Adsorption beruht auf einem oder einer Kombination der folgenden Effekte:

- *Sterischer Effekt*: Die Trennung von Gasgemischen erfolgt aufgrund einer Siebwirkung. Nur Moleküle, deren Durchmesser kleiner sind als der Porendurchmesser des Adsorbens können adsorbiert werden. Um diesen Effekt ausnutzen zu können, müssen die zu trennenden Komponenten unterschiedliche Moleküldurchmesser aufweisen und das Adsorbens sollte eine möglichst einheitliche und sehr enge Größenverteilung der Poren besitzen. Außerdem muss der Porendurchmesser des Adsorbens so gewählt sein, dass er zwischen den Moleküldurchmessern der zu trennenden Komponenten liegt.
- *Gleichgewichtseffekt*: Eine Trennung von Gasgemischen wird dadurch erzielt, dass die Adsorptionsisothermen der einzelnen Komponenten weit auseinander liegen. Bedingt durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen, werden einige Komponenten stärker im Adsorbens gebunden als andere.
- *Kinetischer Effekt*: Wenn die effektiven Diffusionskoeffizienten der Komponenten in den Poren des Adsorbens unterschiedlich groß sind, ist eine Trennung durch den kinetischen Effekt möglich. Eine Komponente wird dann wesentlich schneller adsorbiert als die andere.

In der Literatur wird beschrieben, dass zeolithische Adsorbentien in der Lage sind, Alkane und ihre entsprechenden Alkene mit gleicher C-Zahl adsorptiv aufzutrennen. Der Vorteil besteht darin, dass die Trennung hierbei nicht auf dem thermodynamischen, sondern auf dem kinetischen Effekt beruht und die Adsorbentien relativ einfach regeneriert werden können. Eine Reihe von Veröffentlichungen zeigt, dass die Porenöffnung von 8-Ring-Zeolithen gut für diesen Zweck geeignet ist. So besitzt die DDR-Struktur ähnliche Dimensionen wie die Moleküle der C₃-Fraktion und ermöglicht aufgrund von sterischen Effekten eine Abtrennung von Propen aus Propan/Propen-Gemischen, da unter gleichen Bedingungen die adsorbierte Menge an Propen ca. 5 Mal größer ist als diejenige von Propan. Ethan und Ethen hingegen besitzen kleinere Moleküldurchmesser als der Porendurchmesser von DD3R und können leicht in die Poren hinein diffundieren [20, 21]. Der Moleküldurchmesser von *iso*-Butan ist für eine Adsorption zu groß, es wird kein *iso*-Butan adsorbiert. 1,3-Butadien wird deutlich besser adsorbiert als *iso*-Butan. Aufgrund der sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome sind die Methylgruppen in 1,3-Butadien elliptisch, während die Methylgruppen des sp³-hybridisierten *iso*-Butans eine runde Form aufweisen. Die elliptische Form ermöglicht eine

bessere Diffusion für 1,3-Butadien im Vergleich zu *iso*-Butan [22]. Für die Adsorption von 1-Buten und cis-2-Buten wurde eine Beladung von jeweils ca. 0,04 Gew.-% ermittelt. Im Vergleich dazu beträgt die Beladung an trans-2-Buten und 1,3-Butadien jeweils ca. 1,4 Gew.-% [23]. Der 8-Ring-Zeolith ITQ-12 adsorbiert bei 30 °C Propan 100 Mal schneller als Propan; bei 80 °C wird fast gar kein Propan mehr adsorbiert. Als Ursache hierfür wird eine durch Temperaturerhöhung erzeugte Verkleinerung der Porenöffnung des Materials angesehen. Die Simulation einer Druckwechseladsorption mit ITQ-12 als Adsorbens ergab eine Reinheit von 99,5 % für Propan [24, 25]. Ähnliche Effekte sind auch bei den 8-Ring-Zeolithen ITQ-3 und Si-CHA verantwortlich für eine unterschiedliche Adsorptionskinetik von Propan und Propen [26]. Das Adsorptionsverhalten der isomeren *n*-Butene und des *n*-Butans an den ionenausgetauschten 4Å-Zeolithen X und A wurde von *Harlfinger et al.* untersucht [27]. Es zeigte sich, dass mit steigendem Kaliumaustauschgrad eine bevorzugte Adsorption von 1-Buten realisierbar ist. Mit Zink-ausgetauschtem Zeolith A ist eine Trennung von 1-Buten und trans-2-Buten möglich, obwohl sich die Diffusionskoeffizienten der Einzelkomponenten nicht unterscheiden [28]. Der Ionenaustausch von NaA mit Kalium-, Barium- oder Magnesium-Ionen bewirkt eine Beeinflussung der Diffusion von Ethen und Propan. Mit zunehmendem Kationendurchmesser nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Gase ab [29]. Weiterhin gibt es Patentschriften, die ebenfalls die Anwendung von ionenausgetauschtem Zeolith A zur Auftrennung von Alkanen und Alkenen vorschlagen [30, 31]. Experimentelle Untersuchungen einer Druckwechselanlage mit 4 Betten und mit 5Å-Zeolith als Adsorbens haben gezeigt, dass Propan mit einer Reinheit von 90,5 % aus einer äquimolaren Mischung, bestehend aus Propan und Propen, abgetrennt werden kann [32]. Neben den oben genannten 4 und 5 Å-Zeolithen können auch die Zeolithe 13X, AlPO₄-14 und ITQ-3 für die Propan/Propen-Trennung eingesetzt werden [26, 33, 34].

Für die Trennung von Alkan/Alken-Gemischen lässt sich auch die Wechselwirkung der Doppelbindung des Alkens mit einem Kation eines Übergangsmetalls wie z.B. Kupfer oder Silber ausnutzen. Durch die π -Komplexbildung des Alkens mit dem Metall ergeben sich höhere Selektivitäten für die Adsorption des Alkens. Das Konzept dieser Wechselwirkung resultiert aus der Beobachtung, dass kurzkettige Olefine mit Ag⁺- oder Cu⁺-Salzen Komplexe bilden können. Die π -Komplex-Bindung ist stärker als eine van-der-Waals-Wechselwirkung, welche verantwortlich ist für die Physisorption. Die unterschiedlichen Adsorptionsaffinitäten gegenüber Alkan und Alken resultieren in einer höheren Selektivität gegenüber dem Alken. Gleichzeitig ist die Wechselwirkung aber schwach genug, um durch einfaches Aufheizen oder

durch Drucksenkung wieder gebrochen werden zu können [26, 35-39]. Die π -Komplex-Bindung findet vor allem bei Übergangsmetallen statt, d.h. von Sc zu Cu, Y zu Ag und La zu Au im Periodensystem der Elemente. Deren Salze bilden σ -Bindungen mit dem Kohlenstoff. Zusätzlich können die d-Orbitale dieser Metalle Wechselwirkungen mit der Doppelbindung eingehen (s. Abbildung 2.2) [4].

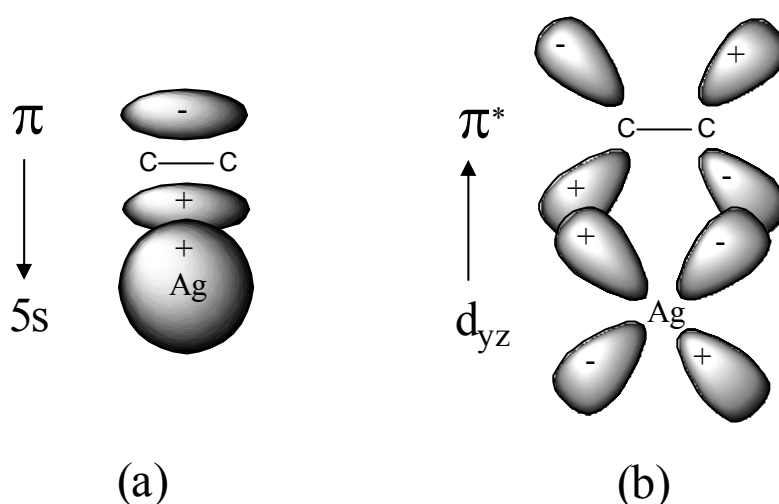


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der σ -Donor-Bindung vom π -Orbital des Ethens zum 5s-Orbital des Silbers (a) und der d- π^* Rückbindung vom $4d_{yz}$ -Orbital des Silbers zum π^* -Orbital des Ethens (b) [4].

Das Konzept für die π -Komplexbildung wurde qualitativ von *Cheng et al.* beschrieben [4]. Die äußere Schale von Ag(I) besteht aus einem leeren s-Orbital und vollständig besetzten d-Orbitalen (10 Elektronen). Die π -Komplexierung wird gebildet aus der Überlappung eines leeren s-Orbitals des Metalls mit dem besetzten π -Orbital des Alkens (Donorbindung von π -Elektronen des Alkens an das Metall) und der Überlappung der besetzten d-Orbitale des Metalls mit dem unbesetzten π^* antibindenden Orbital des Alkens (Rückbindung zum antibindenden Orbital des Alkens). Molekülorbitalrechnungen haben gezeigt, dass die π - σ -Donor-Bindung den größten Beitrag zur π -Komplexbildung liefert, während die Rückbindung der d-Orbitale des Metalls nur einen kleinen Beitrag leisten [4, 16].

Die Nutzung der π -Komplexbildung zwischen Metallion und Doppelbindung zur Alkan/Alken-Trennung wurde mehrfach in der Literatur beschrieben. So wurden Gas- und Flüssigphasen-Adsorptionen mit Ag^+ - und Cu^+ -haltigen Lösungen [14, 16, 40] untersucht. Seit einiger Zeit wird auch die Anreicherung aus der Gasphase an Feststoffen untersucht. Die Selektivität gegenüber Ethen konnte beispielsweise in Ag^+ -ionenausgetauschten Harzen

erhöht werden [41]. Jedoch beeinträchtigt das Salz die Diffusion der Gase. Mit Ag^+ und Cu^+ ionenausgetauschte Zeolithe zeigen eine gewisse Selektivität für die bevorzugte Adsorption von Alkenen gegenüber Alkanen, wobei letztere ebenfalls adsorbiert werden [42]. Poröse Tonminerale, auf denen eine Monoschicht CuCl dispergiert wurde, zeigen eine ca. dreifach höhere Selektivität gegenüber Ethen und Propen als gegenüber Ethan und Propan [4]. Eine Steigerung der Selektivität gegenüber Alkenen kann mittels Dispersion von AgNO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 oder MCM-41 erreicht werden. Auch stellt die Diffusion der Gase bei diesen Adsorbentien kein Problem dar, da bereits nach fünf Minuten ein Gleichgewicht erreicht wird. Dabei wurde für SiO_2 als Trägermaterial die beste Trennwirkung festgestellt, gefolgt von MCM-41. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist wegen seiner Lewis-Acidität weniger geeignet, da durch Elektronentransfer vom Silberatom zur Lewis-Säure eine geringere Elektronendichte für die Rückdonation der π -Komplexbildung zur Verfügung steht [28]. Mit Cu(I) und Ag(I) ionenausgetauschte nanostrukturierte Alumosilikate zeigen bei kleinen Konzentrationen an Propen ebenfalls eine erhöhte Selektivität gegenüber Propen, da Propan nur physisorbiert wird, während die Doppelbindung des Propens eine Komplexbildung mit Kupfer bzw. Silber eingehen kann. Mit steigenden Konzentrationen an Propen dominieren jedoch physisorptive Effekte und die Selektivität gegenüber Propen nimmt ab [43]. Das mesoporöse SBA-15 zeigt nach einer Beschichtung mit AgNO_3 eine ca. zehnfach höhere Selektivität für Propen als im Vergleich zu Propan [44, 45]. Die Dispersion von CuCl auf NaY und NaX resultiert in einer erhöhten Selektivität für die Adsorption von Propen [46, 47].

2.1.4 Verwendungszweck von C_2 -, C_3 - und C_4 -Alkenen

Im Folgenden sollen nur die wichtigsten Umsetzungen von Alkenen, die großtechnisch von Bedeutung sind, zusammengefasst aufgeführt werden. Dabei nimmt vor allem die Polymerisation eine wichtige Stellung ein, die für die drei betrachteten Alken-Schnitte prozentual den wichtigsten Verwendungszweck bildet. Für die industriell durchgeführten Folgereaktionen kommen den folgenden Reaktionsarten die größte Bedeutung zu [48]:

- *Addition an die Doppelbindung*
- *katalytische Oxidation*
- *Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung*

2.1.4.1 Ethen

Ethen ist mengenmäßig die wichtigste petrochemische Ausgangsverbindung. Diese wichtige Stellung ist bedingt durch folgende technische und ökonomische Faktoren:

- einfache Struktur mit hoher Reaktivität,
- relativ preisgünstig,
- einfache Herstellung durch Steamcracken in hohen Ausbeuten,
- wenige Nebenprodukte bei der Umsetzung.

Wichtige Umsetzungen von Ethen sind die Polymerisation zu Polyethylen, die Chloraddition zu Vinylchlorid (Vorprodukt für PVC), die Oxidation zu Ethylenoxid und die Umsetzung mit Benzol zu Ethylbenzol als Edukt für die Polystyrol-Synthese [1] (S. 628-629). Die Verwendung des Ethens ist schematisch in Abbildung 2.3 aufgeführt.

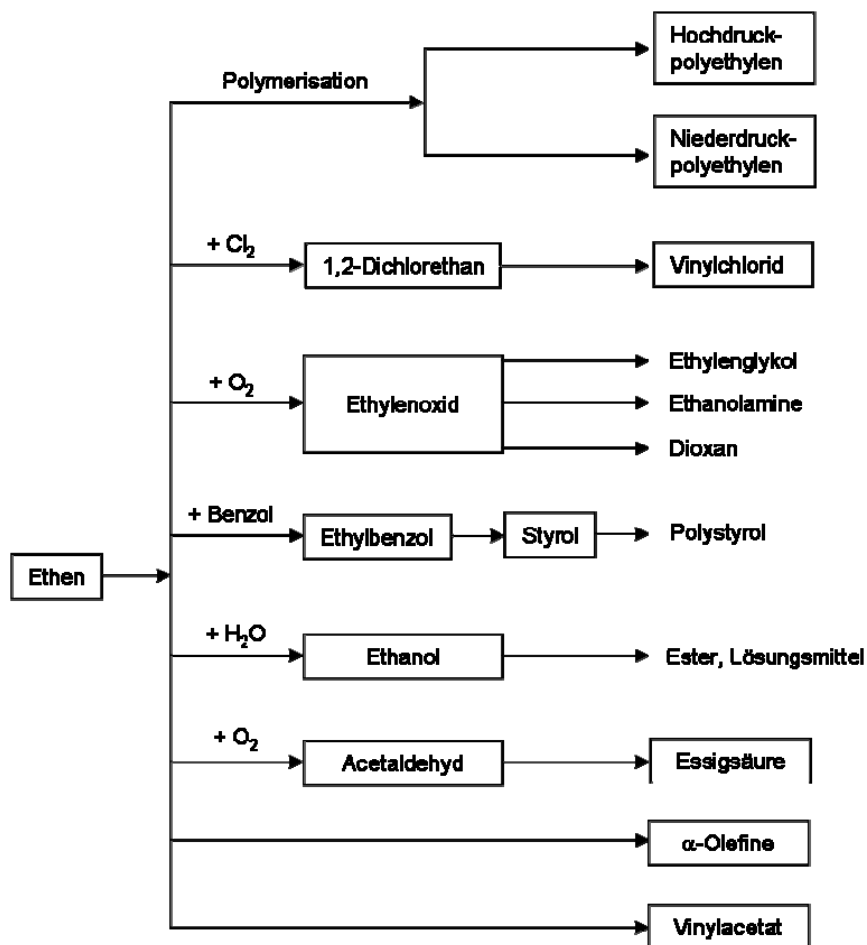


Abbildung 2.3: Verwendung des Ethens nach [8] (S. 541).

2.1.4.2 Propen

Neben Ethen ist Propen das industriell zweitwichtigste Alken. Trotz der im Vergleich zu Ethen zusätzlichen Methylgruppe, und dem damit verbundenen weiten Spektrum an möglichen Produkten, ist die Nachfrage nach Propen nur ca. halb so groß wie diejenige nach Ethen. Wichtige Folgereaktionen von Propen sind die Polymerisation zu Polypropylen, die Oxidation zu Propylenoxid, Acrolein und Acrylsäure, die Ammonoxidation zu Acrylnitril, sowie die Umsetzung zu Isopropanol, Aceton und Allylverbindungen [1] (S.630-632). Die wichtigsten Verwendungszwecke sind in Abbildung 2.4 zusammengefasst.

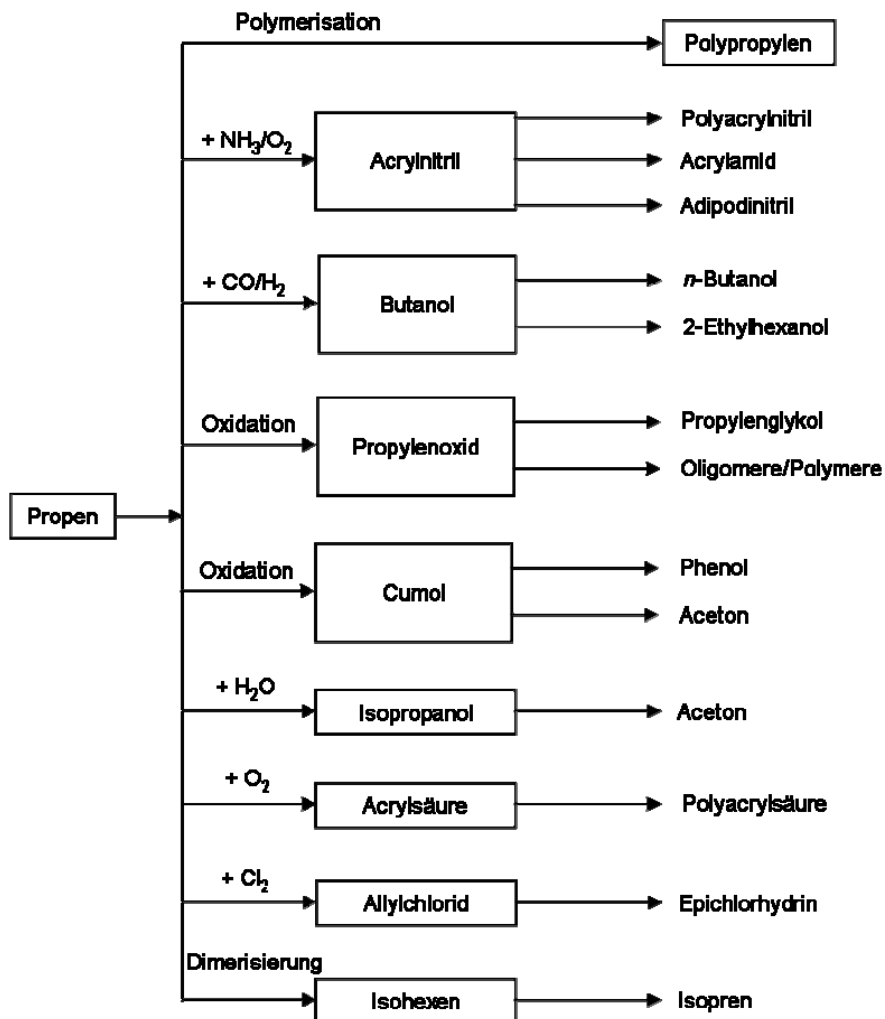


Abbildung 2.4: Verwendung des Propens nach [8] (S. 542).

2.1.4.3 C₄-Alkene

Aus den C₄-Alkenen werden mengenmäßig deutlich weniger Produkte hergestellt als aus Ethen oder Propen. Trotzdem sind C₄-Alkene und Dialkene Edukte für einige bedeutende Chemikalien und Polymere wie MTBE, Adiponitril, 1,4-Butandiol und Polybutadien. Darüber hinaus ist Butadien das wichtigste Monomer für die Produktion von synthetischem Gummi. Die wichtigsten Umsetzungen von *n*-Buten sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

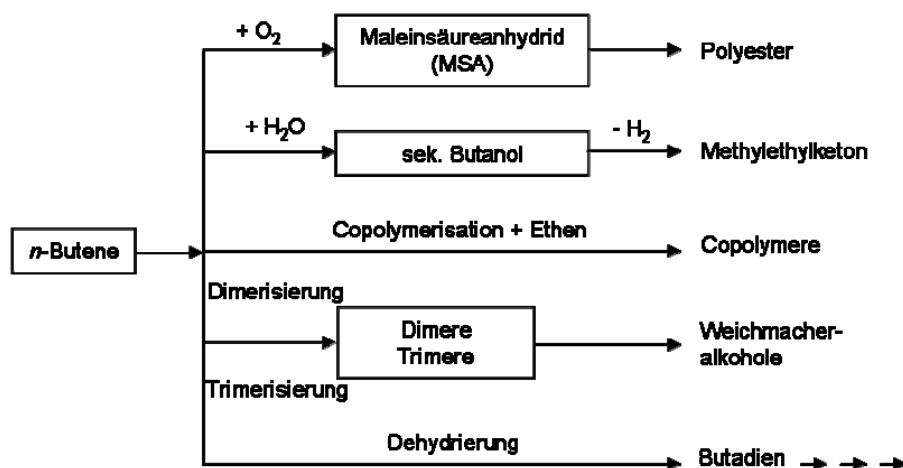


Abbildung 2.5: Verwendung der C₄-Alkene nach [8] (S. 543).

2.2 Struktur und Eigenschaften der eingesetzten Adsorbentien

Molekularsiebe sind Stoffe, die aufgrund ihrer porösen Struktur Moleküle mit unterschiedlichen Abmessungen adsorbieren bzw. auftrennen können [49]. Es handelt sich hierbei in der Regel um kristalline Zeolithe, poröse Kieselgele, Aktivkohlen und mesoporöse Molekularsiebe. Nach IUPAC erfolgt die Klassifizierung poröser Feststoffe in Abhängigkeit ihres Porendurchmessers in drei Klassen [50]:

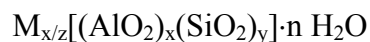
- mikroporös: als mikroporös bezeichnet man Feststoffe, deren Porendurchmesser unter 2 nm liegt. Zeolithe und deren Analoga sowie die meisten metallorganischen Koordinationspolymere gehören zu dieser Klasse.
- mesoporös: mesoporöse Materialien besitzen Porendurchmesser von 2 bis 50 nm. Zu ihnen zählen beispielsweise MCM-41 [51] und SBA-15 [52].

- makroporös: als makroporös werden Feststoffe bezeichnet, die einen Porendurchmesser größer als 50 nm aufweisen. Typische Vertreter dieser Klasse sind Aktivkohlen und Silicagel.

2.2.1 Zeolithe

Zeolithe sind hydratisierte, kristalline Alumosilicate, deren gemeinsame Grundbaueinheit TO_4 -Tetraeder sind, wobei das Zentralatom T ein Si^{4+} - oder ein Al^{3+} -Kation sein kann. Die Tetraederatome (T-Atome) sind über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verknüpft. Durch diese Verknüpfung werden so genannte sekundäre Baueinheiten erzeugt (engl.: SBU – secondary building units) [53] (S. 6-7). Durch Verknüpfung der sekundären Baueinheiten bilden sich dreidimensionale Netzwerke, die regelmäßig geformte Kanäle und Hohlräume enthalten. Je nach Art des T-Atoms werden negative Ladungen in das Zeolithgerüst eingebracht. Die durch den Einbau von Al^{3+} -Atomen induzierte negative Gerüstladung wird durch Kationen kompensiert.

Die chemische Zusammensetzung von Zeolithen kann mit der allgemeinen Formel



beschrieben werden. Dabei beschreibt der Ausdruck in eckigen Klammern das anionische Alumosilicatgerüst. M steht für ein Metallkation, das die Ladung z^+ besitzt. Das Verhältnis der Zahl von Si- und Al-Atomen im Gerüst (y/x) kann zwischen 1 und ∞ variieren, d.h. x muss kleiner oder gleich y sein. Diese Einschränkung besagt, dass tetraedrisch koordinierte $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Einheiten nicht direkt miteinander benachbart sein dürfen (Löwenstein-Regel) [54].

Zeolithe können nach der Anzahl der Tetraederatome (T-Atome), die die Porenöffnungen bilden, eingeteilt werden in: engporig (8 T-Atome), mittelporig (10 T-Atome), weitporig (12 T-Atome) und superweitporig (mehr als 12 T-Atome). Die streng definierte Hohlraumstruktur der Zeolithe bildet die Grundlage für den so genannten Molekularsieb-Effekt. In den Hohlräumen können nur Moleküle mit ganz bestimmten Abmessungen adsorbiert werden. Sämtliche Zeolith-Strukturtypen werden durch die IZA mit einem 3-Buchstaben-Code gekennzeichnet [55].

2.2.1.1 ZSM-58

ZSM-58, isostrukturell zum Clathrasil Deca-Dodecasil-3R [56], besitzt Hohlräume, welche über 8-Ring-Fenster miteinander verbunden sind. Die elliptische Porenöffnung besitzt Abmessungen von 0,36 x 0,44 nm [55]. Eine Einheitszelle besteht aus sechs Decaeder, neun Dodecaeder und sechs Nonadecaeder. Die Flächenverknüpfung der Decaeder und der Dodecaeder bildet das Gerüst von ZSM-58. Zwischen zwei $[5^{12}]$ Schichten befindet sich eine 6-Ring-Schicht mit einem Porendurchmesser von 0,28 nm. Dies liefert $[4^3 5^{12} 6^{18} 8^3]$ Hohlräume, welche über elliptische 8-Ring-Fenster miteinander verbunden sind. Es liegt also ein zweidimensionales Porensystem vor, mit hexagonal angeordneten Hohlräumen, wobei jeder Hohlraum mit drei anderen Hohlräumen verbunden ist. Der $[4^3 5^{12} 6^{18} 8^3]$ -Hohlraum besitzt ein Porenvolumen von ca. $0,35 \text{ nm}^3$ und einen Durchmesser von 0,875 nm. Eine Einheitszelle besitzt sechs dieser Hohlräume. Der Aufbau der DD3R-Struktur ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

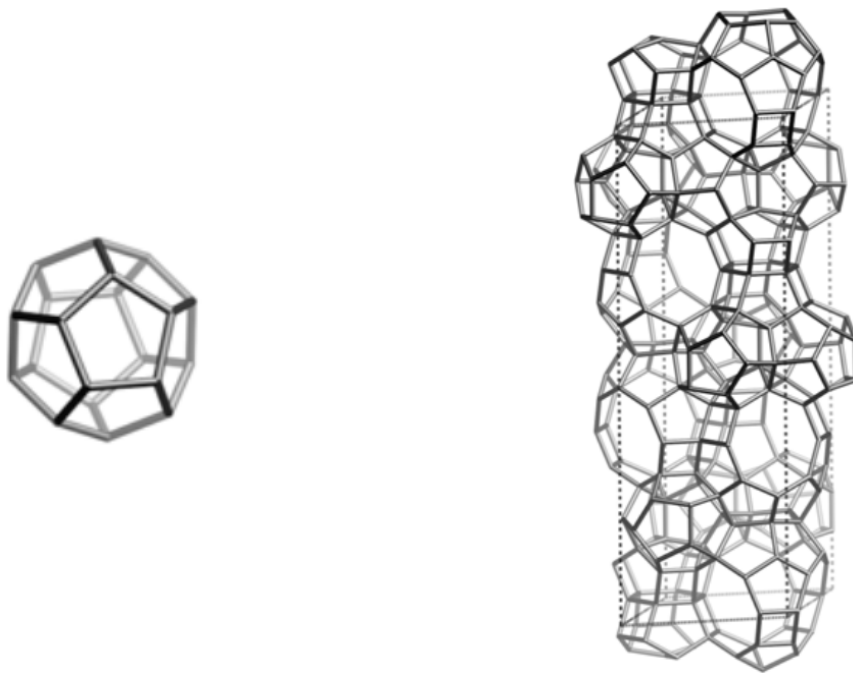


Abbildung 2.6: Polyeder-Baueinheit (links) und Ausschnitt (rechts) aus der DD3R-Struktur.

2.2.1.2 ZK-5

Das Basis-Strukturelement von ZK-5 (Strukturcode KFI) ist der Ikosahexaeder (α -Käfig), der geometrisch identisch mit dem größten Käfig in Zeolith A ist (s. Abbildung 2.7). Die Ikosahexaeder sind untereinander verknüpft über Doppel-6-Ringe sowie über Decaoctaeder

(γ -Käfig). Die Porenöffnungen zu den α - und γ -Käfigen wird aus 8-Ringen gebildet. In den α -Käfigen sind alle 8-Ringe identisch und nur wenig deformiert. Jeder γ -Käfig ist über Doppel-8-Ringe mit zwei benachbarten α -Käfigen verbunden. Ein γ -Käfig ist mit vier benachbarten γ -Käfigen über stark deformierte 8-Ringe verbunden [58, 59]. Die 8-Ringe besitzen Abmessungen von 0,39 x 0,39 nm.

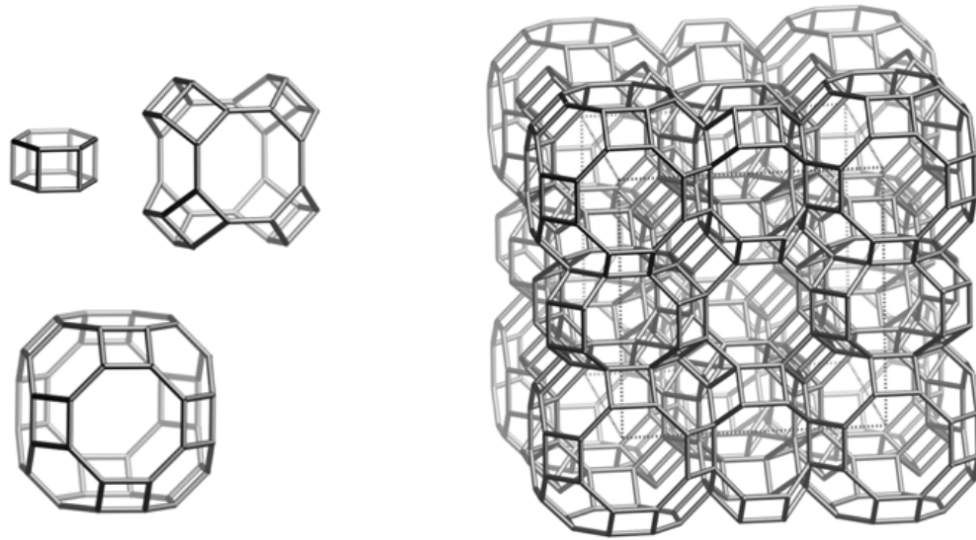


Abbildung 2.7: Polyeder-Baueinheiten (links) und Ausschnitt (rechts) aus der KFI-Struktur.

2.2.2 Aktivkohle

Aktivkohle besteht überwiegend aus Kohlenstoff mit außerordentlich großer Oberfläche (bis zu $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und breiter Porenradienverteilung. Sie wird durch Erhitzen von Holz, tierischen Stoffen, Zuckermelasse und anderen organischen Materialien unter Luftabschluss hergestellt. Um das Zusammensintern zu verhindern, werden dabei anorganische Stoffe (z.B. Zinkchlorid) zugesetzt, welche anschließend mit Wasser ausgewaschen werden [60]. Die Adsorptionseigenschaften von Aktivkohle sind in starkem Maße abhängig von deren Mikrostruktur, und so werden für verschiedene Anwendungen Aktivkohlen mit unterschiedlichen Strukturen eingesetzt. Für Gastrennungen werden beispielsweise bevorzugt mikroporöse Aktivkohlen eingesetzt [61].

2.2.3 Metallorganische Koordinationspolymere

Metallorganische Koordinationspolymere (MOFs – **Metal-Organic Frameworks**) bestehen aus mehrkernigen Metallkomplexen als Vernetzungspunkte (Knoten), an denen mehrere Liganden (Linker) gebunden sind. MOFs besitzen hinsichtlich Kristallinität, Porengröße und spezifischer Oberfläche ähnliche Eigenschaften wie Zeolithe. Im Vergleich zu konventionellen porösen Materialien wie Zeolithen, mesoporösen Feststoffen oder Aktivkohlen bieten MOFs jedoch ein höheres Potenzial für die Adsorption von kleinen Molekülen wegen ihrer strukturellen Variabilität und der Multifunktionalität der verbrückenden organischen Liganden.

Yaghi, auf den die Bezeichnung Metal-Organic Framework zurückgeht, beschrieb im Jahre 1999 die Synthese von MOF-5 [62]. Dieses hochporöse, einfache Koordinationspolymer ist zusammengesetzt aus tetraedrischen Zn_4O^{6+} -Clustern deren 6 Kanten durch Terephthalat-Liganden verbrückt werden (s. Abbildung 2.8). Durch Verknüpfung dieser Baueinheiten entsteht ein dreidimensionales Porensystem mit näherungsweise quadratischem Querschnitt.

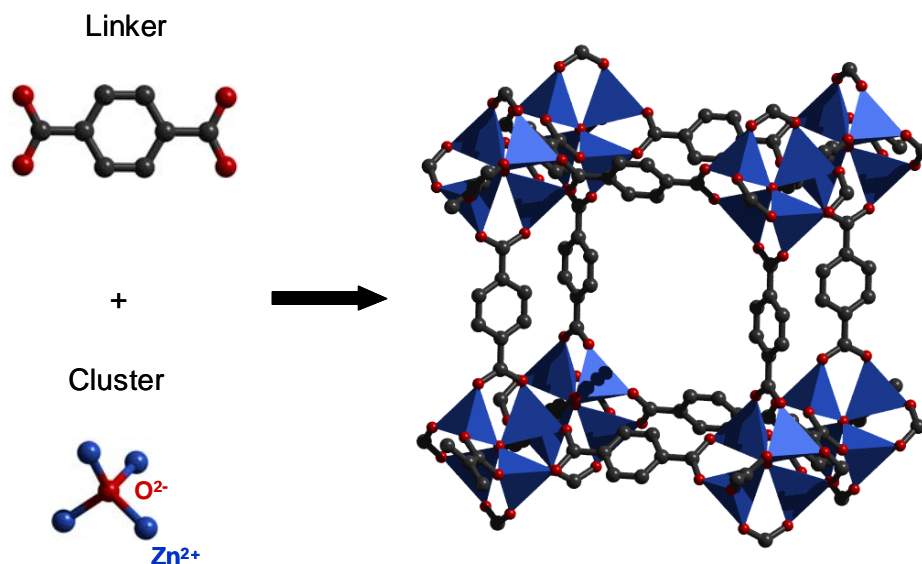


Abbildung 2.8: Aufbau der Struktur von MOF-5 aus Terephthalat-Liganden und Zn_4O^{6+} -Clustern.

Mit ca. $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ besitzt MOF-5 eine deutlich größere spezifische Oberfläche als Zeolithe und die meisten Aktivkohlen. Seit der Synthese dieses wichtigen MOF-Prototyps sind poröse metallorganische Koordinationspolymere aufgrund ihres hohen Mikroporenvolumens und ihrer hohen spezifischen Oberfläche zum Gegenstand intensiver Forschung geworden.

2.2.3.1 Strukturchemie und Aufbau von MOFs

Die zentralen Strukturelemente von Koordinationspolymeren sind Knoten und Linker [63]. Teilweise finden sich in den Strukturen aber auch Gegenionen, Templatmoleküle und Blockierungsliganden, welche z.T. für die Stabilität des Gerüsts erforderlich sind. Die Struktur des Koordinationspolymeres wird vor allem durch die Zahl und Anordnung der Bindungsstellen an den Metallclustern, sowie von der Art der funktionellen Gruppe im Liganden-Molekül beeinflusst. Häufig eingesetzte Knoten sind Übergangsmetalle, wobei die Koordinationszahlen in Abhängigkeit vom Metall von 2 bis 7 reichen. Die Geometrien der Metallcluster sind dementsprechend vielfältig. Gegenüber nackten Metallionen haben Metallcluster den Vorteil, dass sowohl die Zahl der Koordinationsstellen als auch die Bindungswinkel kontrolliert werden können. In der Regel sind die Linker organische Moleküle mit funktionellen Gruppen, welche an die Metallcluster koordinieren können. Häufig eingesetzte neutrale Liganden sind Pyrazin (pyz) und 4,4'-Bipyridin (bpy) [64-66]. Typische anionische Liganden sind Carboxylate [67-72]. Neben organischen Liganden kommen aber auch vereinzelt anorganische Liganden wie z.B. Halogenide und Cyanide zum Einsatz [73, 74]. Abbildung 2.9 zeigt eine kleine Auswahl an organischen Liganden, die für MOF-Synthesen eingesetzt wurden.

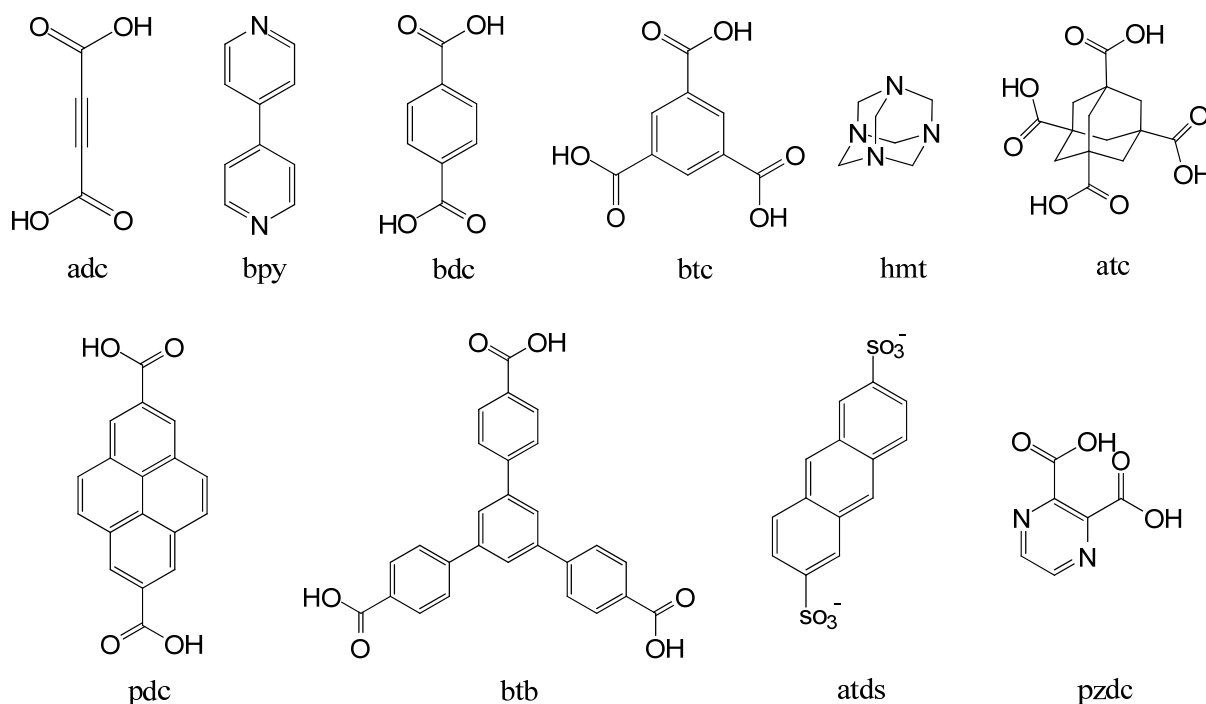


Abbildung 2.9: Typische Liganden für die MOF-Synthesen.

Um die Topologie und die Struktur von Koordinationspolymeren voraussagen zu können, wurde das Konzept der Sekundärbausteine (SBUs, secondary building units) auch auf MOFs übertragen [72]. Die SBUs bestehen hierbei aus einem mehrkernigen Cluster und aus mehrzähligen Carboxylat-Liganden, wie z.B. 1,3,5-Benzoltricarboxylat oder Terephthalat. Diese konzeptionellen Einheiten können durch Variation der chemischen Bedingungen gezielt hergestellt werden. Durch Verknüpfung dieser Sekundärbaueinheiten entstehen ausgedehnte Gerüste mit hoher Stabilität und Ladungsneutralität, so dass keine Gegenionen oder Blockierungsliganden in den Hohlräumen notwendig sind. Die systematische Variation führte zu Materialien mit einer spezifischen Oberfläche von bis zu ca. $5900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [75]. Dieses Baukastenprinzip lässt sich auch am Konzept der „isorecticular synthesis“ veranschaulichen. Aus wohl definierten Baueinheiten lassen sich mit Hilfe gleicher Synthesekonzepte Netzwerke mit gleicher Topologie aber mit unterschiedlichen Liganden herstellen. Ausgehend von der Struktur von MOF-5 kann durch Variation der Liganden die Dimension der MOFs mit kubischer Symmetrie eingestellt werden. *Yaghi et al.* ist es gelungen, eine ganze Reihe von kubischen MOFs mit unterschiedlichen Porengrößen herzustellen (s. Abbildung 2.10) [76-79].

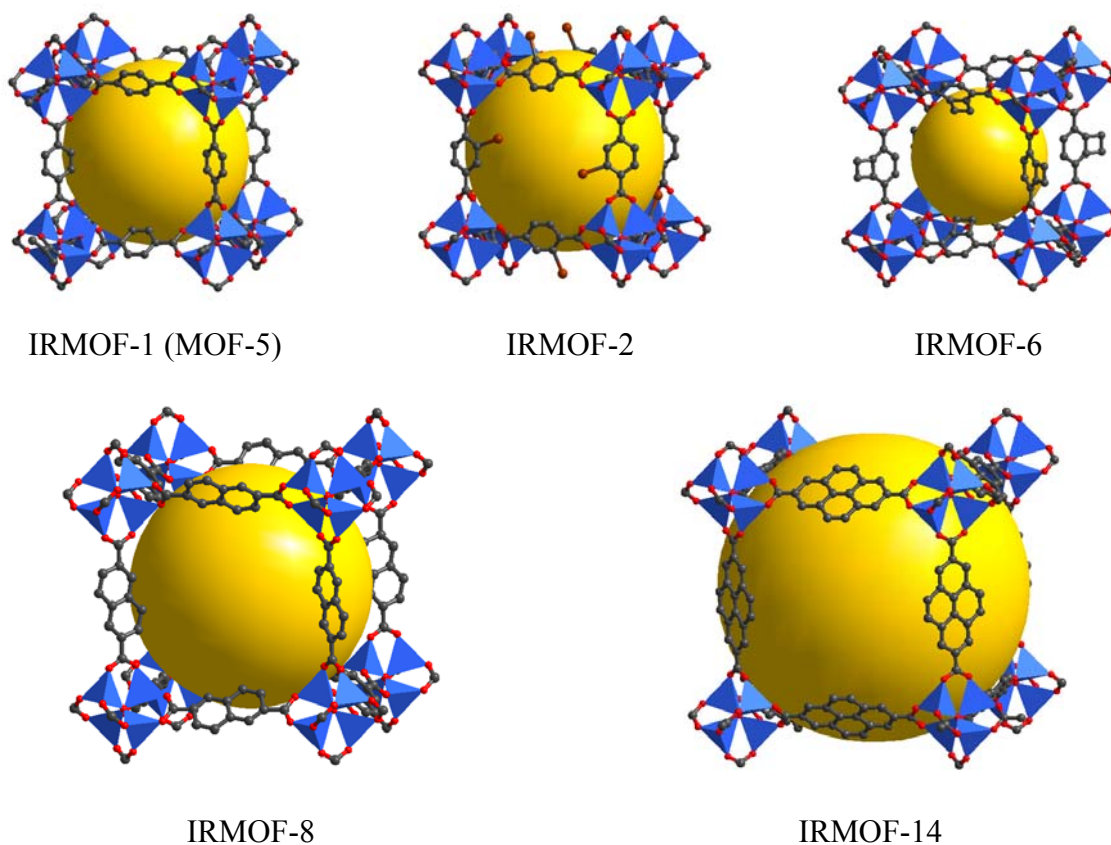


Abbildung 2.10: Beispiele für verschiedene IRMOFs.

Dem Porendesign dieser IRMOFs (= „isoreticular MOFs“) sind aber auch Grenzen gesetzt, da bei langen Verbrückungsketten häufig Verzahnung und Verflechtung auftreten, d.h. ein zweites Netzwerk wird in den Poren des ersten Netzwerks aufgebaut, was eine deutliche Verringerung des Porenvolumens zur Folge hat. In Abbildung 2.10 sind exemplarisch einige IRMOFs dargestellt [80]. Bedingt durch die starke Si-O-Bindung, besitzen Zeolithe relativ starre Strukturen und eine hohe thermische Stabilität. In metallorganischen Koordinationspolymeren hingegen liegen deutlich schwächere Bindungen in Form von koordinativen Bindungen, π -Bindungen und Wasserstoffbrücken vor, welche für die spezifische strukturelle Flexibilität und die geringere thermische Stabilität dieser Materialien verantwortlich sind. Aus diesem Grund kann das Adsorptionsverhalten eines metallorganischen Koordinationspolymers sehr stark vom Adsorptiv abhängen. In Abhängigkeit des Gastmoleküls und des Drucks können strukturelle Phasenübergänge bei der Adsorption und Desorption auftreten [81-83]. So wurden bei einigen metallorganischen Koordinationspolymeren S-förmige oder stufenförmige Adsorptions-isothermen mit Hysterese beobachtet, sowohl für polare als auch unpolare Gastmoleküle (z.B. CO₂, CH₄, Ethen,...) [84-86]. Bei einigen untersuchten Systemen ist ein großer Porenradius für den S-förmigen Verlauf verantwortlich. In solchen Systemen überwiegen die Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen. Im Gegensatz hierzu durchlaufen jedoch viele mikroporöse metallorganische Materialien, die einen solchen Isothermenverlauf aufweisen, eine strukturelle Phasenumlagerung. Diese Phasenumlagerung ist die Ursache für die S-förmige oder stufenförmige Adsorption. Solche Effekte werden auch als „gate-opening“-Effekt oder „Atmungseffekt“ bezeichnet [85, 87-90]. Charakteristisch für „gate-opening“-Effekte ist eine abrupte strukturelle Umlagerung von einem nichtporösen zu einem porösen kristallinen Zustand. Die Öffnung der Poren ist dabei sehr stark vom Adsorptiv und vom Druck abhängig. So genannte „Atmungseffekte“ wurden bei den Materialien MIL-53 und MIL-88 beobachtet [91, 92]. Während des Adsorptionsprozesses verändert sich die Struktur des Adsorbens und das Volumen des Porensystems vergrößert sich. Als Folge hiervon treten stufenförmige Isothermen auf. Das Material MAMS-1 (Mesh-Adjustable Molecular Sieve) besitzt sowohl permanente Porosität, welche in der Regel starke Bindungen zwischen den Knoten und Linkern erfordert, als auch flexible Poren, welche normalerweise bei Strukturen mit schwächeren Bindungen auftreten [93]. Das Material besteht aus Schichten, die über schwache Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. In Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich die Porenöffnung, die sich aus 5-*tert*-Butyl-1,3-benzoldicarboxylat-Liganden (bbdc) zusammensetzt, gezielt verändern, so dass sich ein variabler Molekularsieb-Effekt einstellen lässt. Bei 77 K wird nur Wasserstoff

merklich adsorbiert. Bei 87 K kann Sauerstoff adsorbiert werden und bei 113 K sind die Poren zugänglich für Stickstoff. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird durch thermische Schwingung die van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den bddc-Molekülen, welche die Porenöffnung bilden, soweit geschwächt, dass sogar kleine Kohlenwasserstoffe adsorbiert werden können.

Theoretisch sind durch den modularen Aufbau und die Variationsmöglichkeiten von Ligand und Metallcluster eine Vielzahl an Strukturen mit genau definierten und für die jeweilige Anwendung angepassten Eigenschaften (z.B. Porengröße und chemische Funktionalität) denkbar. Auf diesem Weg konnten zahlreiche ein-, zwei- und dreidimensionale Strukturen synthetisiert werden, wobei vor allem dreidimensionale Strukturen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und ihres großen spezifischen Porenvolumens für Anwendungen interessant sind.

2.2.3.2 Nutzungsmöglichkeiten für MOFs

Im Gegensatz zu Zeolithen sind für die Synthese von metallorganischen Koordinationspolymeren keine teuren Templatmoleküle erforderlich, da im Allgemeinen die Lösungsmittelmoleküle deren Rolle übernehmen. Diese sind nur schwach gebunden und können relativ einfach durch Temperaturerhöhung und/oder Druckabsenkung aus dem Porensystem entfernt werden. Bedingt durch den Aufbau aus organischen und anorganischen Bestandteilen, weist das Gerüst sowohl hydrophile als auch hydrophobe Regionen in einer Pore auf, die unterschiedliche Wechselwirkungen mit Gastmolekülen eingehen können. Eine Einsatzmöglichkeit von metallorganischen Koordinationspolymeren liegt in der Funktionalisierung der organischen Liganden für adsorptive oder katalytische Zwecke. Theoretisch können MOFs systematisch maßgeschneidert werden und somit für die jeweilige Anwendung optimiert werden. Da sie häufig in hoher Reinheit und Kristallinität hergestellt werden können, sind alle aktiven Zentren in dem Porensystem sehr homogen verteilt.

Aufgrund ihrer zeolithähnlichen Struktur, ihres hohen spezifischen Porenvolumens und der engen Porenradienverteilung bieten sich metallorganische Koordinationspolymere für Adsorptionsprozesse an. Über ihre adsorptiven Eigenschaften wurde bislang in einer relativ begrenzten Zahl von Untersuchungen berichtet. Insbesondere wurde untersucht, ob ausgewählte MOFs für die Wasserstoffadsorption und -speicherung geeignet sind. $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$

besitzt eine relativ hohe Kapazität für Wasserstoff: bei 1 bar und 77 K adsorbiert dieses Material $242 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Wasserstoff, was einer Beladung von 2,2 Gew.-% entspricht [94, 95]. Andere MOFs zeigen Wasserstoffkapazitäten, welche in der Regel kleiner sind als diejenige von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ [96-99]. $\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})$ besitzt eindimensionale Kanäle mit basischen Sauerstoffatomen im Gerüst, welche in der Lage sind, über Wasserstoffbindungen Acetylen zu adsorbieren [100]. Des weiteren wurde das Adsorptionsverhalten von unterschiedlichen MOFs gegenüber Methan [80, 101, 102], verschiedenen gesättigten, ungesättigten und chlorierten Kohlenwasserstoffen [103, 104] und Permanentgasen [105-107] untersucht.

Weiterhin wurden metallorganische Koordinationspolymere auf ihre Eignung zur Trennung von Gemischen aus bestimmten Permanentgasen und Kohlenwasserstoffgemischen hin erprobt. *Wang et al.* zeigten, dass Gasgemische wie Kohlendioxid/Kohlenmonoxid, Kohlendioxid/Methan und Ethen/Ethen mit Hilfe von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ aufgetrennt werden können. Außerdem lassen sich Verunreinigungen wie Kohlendioxid, Distickstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffe mit Hilfe dieses Materials aus der Luft abtrennen [108, 109]. Eine Auftrennung von CO_2 , Methan und Stickstoff wurde an verschiedenen Koordinationspolymeren beobachtet [110, 111]. *Pan et al.* untersuchten die Auftrennung von verschiedenen Alkanen und Alkenen an $\text{Cu}(\text{hfipbb})(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0,5}$. Dabei zeigte sich, dass dieses Material in der Lage ist, C_2 - C_4 Alkane und Alkene von Alkanen und Alkenen mit fünf oder mehr Kohlenstoffatomen zu trennen [112]. Eine Auftrennung von linearen und verzweigten Alkanen wurde an unterschiedlichen MOFs beobachtet, wobei die linearen Alkane in einem größeren Maße adsorbiert werden als die verzweigten Isomeren [113-115]. Eine Trennung unterschiedlicher Permanentgase sowie kurzkettiger Alkane und Alkene wurde an dem Molekularsieb MAMS-1 untersucht. Der Molekularsieveffekt bei diesem Material entsteht durch Änderung der Temperatur, wobei sich die Porenweite des Materials zwischen 0,29 und 0,50 nm variieren lässt [118].

In einem begrenzten Rahmen wurde auch die katalytische Aktivität von verschiedenen MOFs untersucht. *Alaerts et al.* isomerisierten α -Pinenoxid zu Camphenaldehyd und beobachteten die Zyklisierung von Citronellal zu Isopulegol an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ [116]. Dabei wurden die freien Kupfer-Koordinationsstellen als harte Lewissäuren identifiziert. Aufgrund der basischen Sauerstoffatome im Gerüst von $\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})$ ist es gelungen, Methylpropiolat zu polymerisieren [117]. *Sabo et al.* untersuchten die katalytische Aktivität von MOF-5. Durch Imprägnierung des Materials mit Palladium gelang die Hydrierung von Styrol zu Ethylbenzol

[118]. Die Acetylierung von Benzaldehyd mit Trimethylorthoformiat an einem Indiumhaltigen MOF wurde von *Gómez-Lor et al.* beobachtet. Dabei wurden Umsetzungen von bis zu 90 % erreicht [119]. Weitere Untersuchungen zur katalytischen Aktivität, wie z.B. Isomerisierungsreaktionen, Diels-Alder-Reaktionen, Polymerisation und Ziegler-Natta-Reaktionen, können bei *Kitagawa et al.* zusammengefasst nachgelesen werden [63]. Neben Adsorption, Trennung und Katalyse wurden auch die magnetischen Eigenschaften [120] und die Eigenschaften in der nichtlinear Optik untersucht [94, 116].

Die Anwendungsmöglichkeiten von MOFs sind jedoch begrenzt. Für eine optimale katalytische Aktivität sollten die aktiven Zentren frei zugänglich sein. Jedoch sind in vielen MOFs die Metallionen integraler Bestandteil des Gerüsts, so dass sie meist durch Koordination mit den organischen Gerüstliganden vollständig gesättigt sind und keine freien und damit aktiven Koordinationsstellen besitzen. Ein weiterer Nachteil ist die im Vergleich zu herkömmlichen porösen Materialien geringe thermische Stabilität von metallorganischen Koordinationspolymeren. Im Allgemeinen sind MOFs nur bis zu einem Bereich von ca. 300-350 °C thermisch stabil. Außerdem besitzen einige Koordinationspolymere eine geringe Stabilität gegenüber Wasser. So lagert sich beispielsweise MOF-5 bei Luftkontakt, bedingt durch die Luftfeuchtigkeit, bereits nach wenigen Minuten in eine andere Struktur um. Andere Gerüste kollabieren in Gegenwart von Wasser [121].

2.2.3.3 Auswahl der metallorganischen Koordinationspolymere für die Auftrennung von Gemischen kurzkettiger Alkane und Alkene

Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen metallorganischen Koordinationspolymeren, und ihre Zahl nimmt ständig zu. Die adsorptive Trennung von Gasgemischen an porösen Materialien beruht auf einem der in Kapitel 2.1.3.3 beschriebenen Effekte. Um eine adsorptive Trennung von kurzkettigen Alkan/Alken-Gemischen zu bewerkstelligen, werden bestimmte Anforderungen an das Adsorbens gestellt. Als Adsorbentien wurden entweder Materialien gewählt, die eine Porengröße im Bereich der Molekülabmessungen der zu trennenden Komponenten aufweisen oder die eine freie Koordinationsstelle besitzen, mit der die einzelnen Komponenten unterschiedlich starke Wechselwirkungen eingehen können. Neben dem Radius kann aber auch die Form, die chemische Beschaffenheit (hydrophil, hydrophob, aliphatisch/aromatisch) und die Hierarchie des Porensystems für eine effektive Trennung entscheidend sein.

Strukturell-dynamische Gerüste bieten eine weitere Möglichkeit zur Trennung von Gasgemischen. In den letzten Jahren nahm das Interesse an den Eigenschaften von flexiblen und dynamischen porösen Koordinationspolymeren, welche reversibel ihre Struktur und Eigenschaften in Abhängigkeit vom Gastmolekül ändern, zu [122-124]. Eine interessante Eigenschaft dieser Materialien ist die stufenweise Adsorption der Adsorptive, verursacht durch die Veränderung der Wechselwirkung zwischen Gastmoleküle und Gerüstmoleküle [125, 126]. Ein sogenannter „gate-opening“ bzw. Atmungseffekt-Effekt tritt auf wenn sich die Struktur des Gerüsts während des Adsorptionsprozesses von einer weniger zugänglichen Form zu einer offeneren Form verändert. Die Adsorptionsisotherme nimmt bei solchen Adsorbentien einen S-förmigen Verlauf an. Der Druck, bei dem die Struktur sich öffnet, wird als „gate-opening“-Druck (P_{go}) bezeichnet und ist abhängig vom Gastmolekül [88, 89]. Ob dieser Effekt möglicherweise für die Trennung von Gasen ausgenutzt werden kann, ist Gegenstand dieser Arbeit.

2.2.3.4 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bzw. HKUST-1

$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (btc = 1,3,5-Benzoltricarboxylat) bzw. HKUST-1 wurde erstmals 1999 von *Chui et al.* synthetisiert und charakterisiert [127]. Die Grundbaueinheit dieses Materials besteht aus einem Kupferdimeren mit einem Kupfer-Kupfer-Abstand von 0,263 nm. An vier Koordinationsstellen jedes Cu^{2+} -Ions sind vier Sauerstoffatome der btc-Einheiten gebunden. Zusätzlich zu den Carboxylatliganden ist ein Wassermolekül an das Kupfer-Ion gebunden. Pro Kupferdimer sind vier 1,3,5-Benzoltricarboxylatgruppen so angeordnet, dass eine sogenannte „paddle-wheel“-Struktur entsteht (s. Abbildung 2.11). Jeweils zwölf dieser Schaufelrad-Einheiten besetzen die Ecken eines Kuboktaeders, so dass zwölf Wassermoleküle auf das Zentrum des so gebildeten Hohlraums gerichtet sind. Die flächenzentrierte Kristallstruktur mit $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ -Symmetrie besitzt ein dreidimensionales Porensystem mit bimodaler Porenradienverteilung. Das Kuboktaeder bildet die größere, hydrophile Pore mit einem Durchmesser von ca. 0,9 nm. Vier Benzolringe bilden den kleinen tetraedrischen Hohlraum (s. Abbildung 2.12). Sie besitzt einen Porendurchmesser von ca. 0,5 nm und ist über eine dreieckige Porenöffnung mit einem Durchmesser von ca. 0,45 nm mit den großen Poren verbunden [128]. Die an die Kupferatome axial gebundenen Wassermoleküle können im Vakuum und/oder durch Temperaturerhöhung entfernt werden, wobei ein Farbumschlag

von hellblau (feucht) zu dunkelviolett (trocken) auftritt. Dadurch entsteht eine freie Koordinationsstelle, die als Lewis-Säure fungieren kann [129].

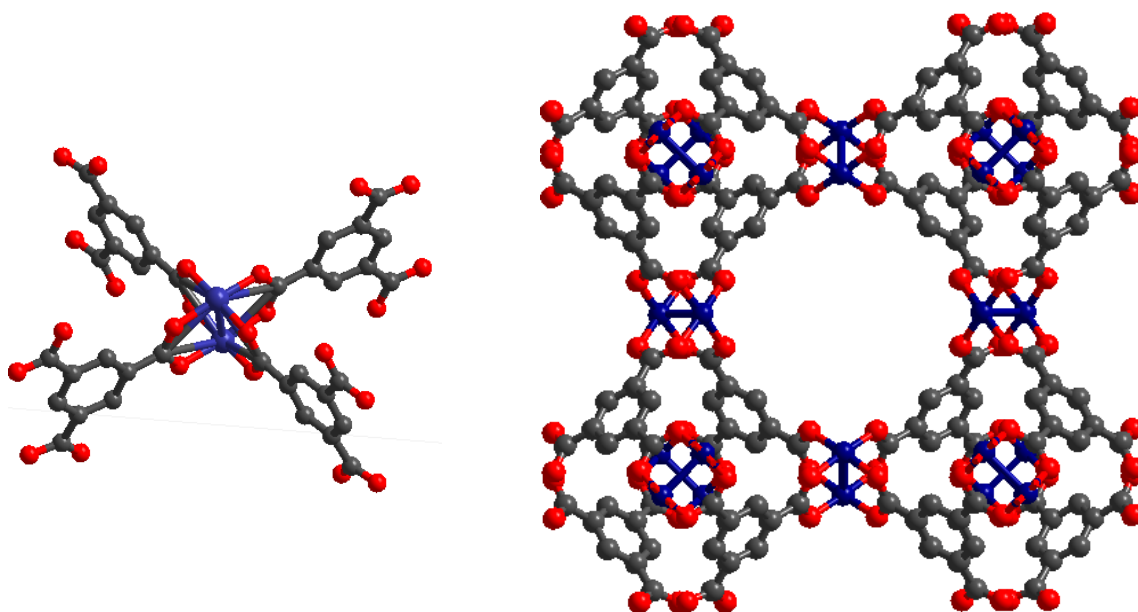


Abbildung 2.11: „Paddle-wheel“-Einheit (links) und Porensystem von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (rechts).

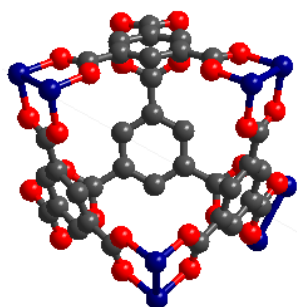


Abbildung 2.12: Tetraederförmiger Hohlraum von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

2.2.3.5 $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$

Die Koordination des Cu^{2+} -Ions in der Struktur von $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ ($m\text{-bdc}$ = 1,3-Benzoldicarbonsäure) ähnelt derjenigen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. Jedes Kupferatom ist quadratisch von vier Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen umgeben. Zwei Cu^{2+} -Atome sind miteinander über vier Carboxylatgruppen verbunden und bilden eine sekundäre Baueinheit. Durch Verknüpfung von vier dieser Baueinheiten über die $m\text{-bdc}$ -Moleküle erhält man eine „schüsselförmige“ Struktur mit der Formeleinheit $[\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2]_4$. Die resultierende wellenförmige Schichtstruktur (s. Bbildung 2.13) besitzt Poren mit einem Durchmesser von

ca. 0,9 nm, die nach der Synthese mit Lösungsmittelmolekülen (Wasser, Ethanol und DMF) gefüllt sind.

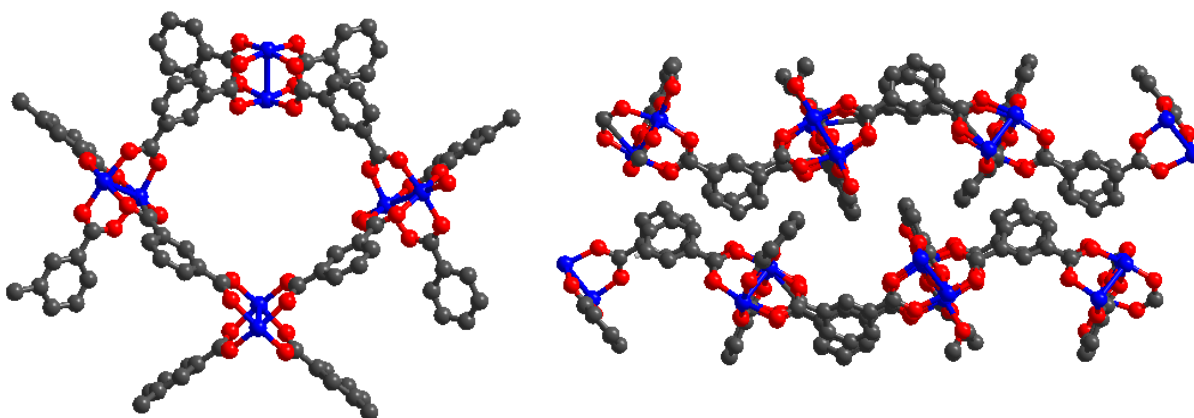


Abbildung 2.13: „Schüsselförmiges“ Strukturelement (links) und wellenförmige Schichtstruktur (rechts) von $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$.

An jedes Kupferatom ist ein Lösungsmittelmolekül gebunden, welches sich mittels Drucksenkung und/oder Temperaturerhöhung entfernen lässt. Auf diese Weise erhält man im Porensystem eine freie Koordinationsstelle am Kupferatom. Die Schichten bilden ein dreidimensionales Porensystem mit Kanälen, die einen Durchmesser von 0,9 x 0,5 nm aufweisen. Quer dazu besitzt $[\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2]_4$ Kanäle mit einem Durchmesser von 0,4 x 0,3 nm. Die einzelnen Schichten werden dabei nur von van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten [130].

2.2.3.6 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$

$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (bdc = 1,4-Benzoldicarbonsäure bzw. Terephthalsäure; dabco = 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan) kristallisiert in einer tetragonalen Kristallstruktur mit der Raumgruppe $P4/ncc$ [104]. In dieser Struktur bildet $\text{Cu}_2(\text{COO})_4(\text{dabco})_2$ die sekundäre Baueinheit (s. Abbildung 2.14). Mehrere dieser Baueinheiten sind über bdc-Brücken miteinander zu einer zweidimensionalen Schicht verknüpft. Die dabco-Moleküle verbinden die einzelnen Schichten zu einem dreidimensionalen Gerüst. Durch Entfernen der Lösungsmittelmoleküle entsteht eine poröse Struktur mit zwei Arten von verknüpften Kanälen. Die Abmessungen des größeren Kanalsystems betragen 0,75 x 0,75 nm, der kleinere Kanal besitzt einen Querschnitt von 0,48 x 0,32 nm.

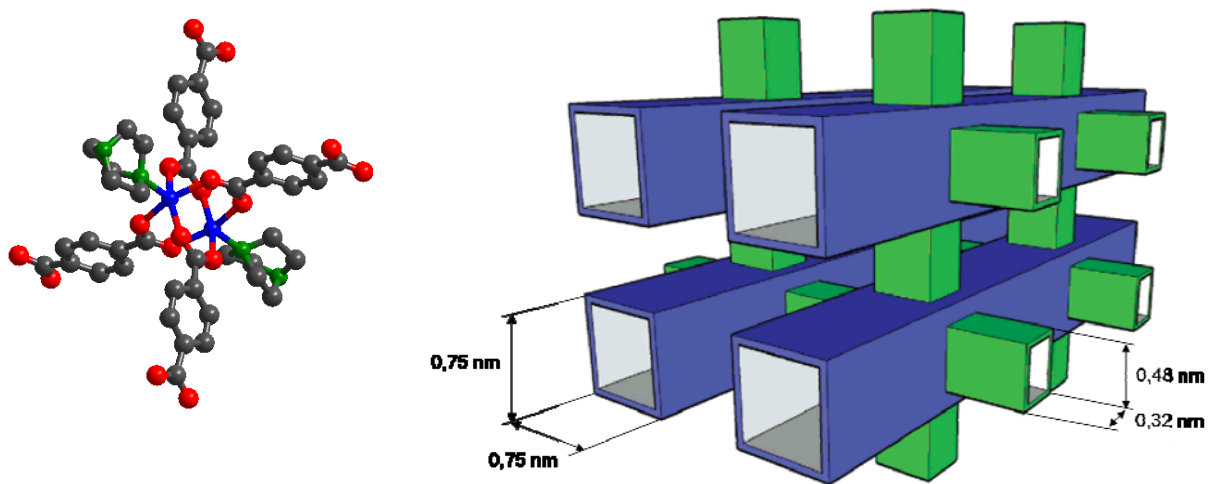


Abbildung 2.14: Strukturelement (links) und Porensystem von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (übernommen aus [114]).

2.2.3.7 $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$

Die Grundbaueinheit von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (MOF-508) besteht aus Zinkdimeren, an welche Carboxylatgruppen gebunden sind (s. Abbildung 2.15).

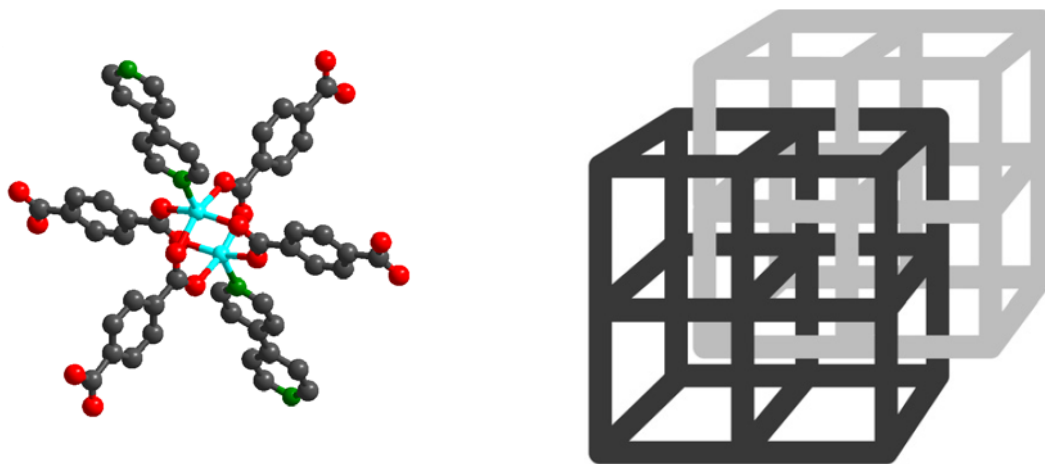


Abbildung 2.15: Strukturelement (links) und ineinander verschachteltes Porensystem (rechts) von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (übernommen aus [131]).

Diese $[\text{Zn}_2(\text{COO})_4]$ -Schaufelrad-einheiten sind über die bdc-Liganden miteinander verknüpft und bilden eine verzerrte Schichtstruktur [113]. Diese zwei-dimensionalen Schichten sind über bpy-Moleküle miteinander verbunden, wobei die Stickstoffatome die axialen Koordinationsstellen des $[\text{Zn}_2(\text{COO})_4]$ -Schaufelrads besetzen. Das Porensystem besitzt einen näherungsweise quadratischen Querschnitt. Zwei dieser dreidimensionalen Gerüste

durchdringen sich gegenseitig (Interpenetration), was eine Verminderung des Porendurchmessers zur Folge hat. Die poröse Struktur besitzt rechteckige Kanäle mit den Abmessungen 0,40 x 0,40 nm.

2.2.3.8 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$

$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ werden aus den gleichen organischen Liganden aufgebaut, der Knoten besteht bei $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ jedoch aus einem Kupferdimeren und bei $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ aus Zinkdimeren. Beide Materialien besitzen die gleiche Struktur. Der Durchmesser der zylindrischen Kanäle ist mit 3,3 x 3,4 nm etwas kleiner als derjenige des $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$. Für Details zur Struktur wird auf Kapitel 2.2.3.7 verwiesen.

2.2.3.9 MIL-53

Die Grundbaueinheit von MIL-53 ist das $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder. Durch Verknüpfung dieser Oktaeder miteinander werden Ketten gebildet, welche wiederum über Terephthalatliganden miteinander verbunden sind [132]. Die zwei Carboxylgruppen der Terephthalsäuremoleküle sind jeweils an zwei benachbarte Aluminiumkationen gebunden. Das resultierende Netzwerk besitzt eindimensionale rautenförmige Kanäle mit einem Porendurchmesser, der abhängig ist von der Art der aufgenommenen Gastmoleküle. *Loiseau et al.* beschreiben drei verschiedene Modifikationen von MIL-53, in Abhängigkeit von den in dem Porensystem eingeschlossenen Molekülen. In MIL-53*as* werden die Kanäle (Durchmesser: 0,73 x 0,77 nm) von ungeordneten Terephthalsäuremolekülen besetzt, welche mittels Calcination bei 275 °C ausgebrannt werden können. Dadurch entsteht die templatfreie Modifikation MIL-53*ht*, in der die Poren mit den Abmessungen von 0,85 x 0,85 nm frei zugänglich sind (s. Abbildung 2.16). Durch Adsorption von einem Wassermolekül pro Aluminiumatom wird die Modifikation MIL-53*lt* gebildet, welche einen Kanaldurchmesser von 0,26 nm x 1,36 nm aufweist (s. Abbildung 2.17). Die Änderung des Porendurchmessers des Materials in Abhängigkeit der Gastmoleküle wird als „Atmungseffekt“ bezeichnet [132].

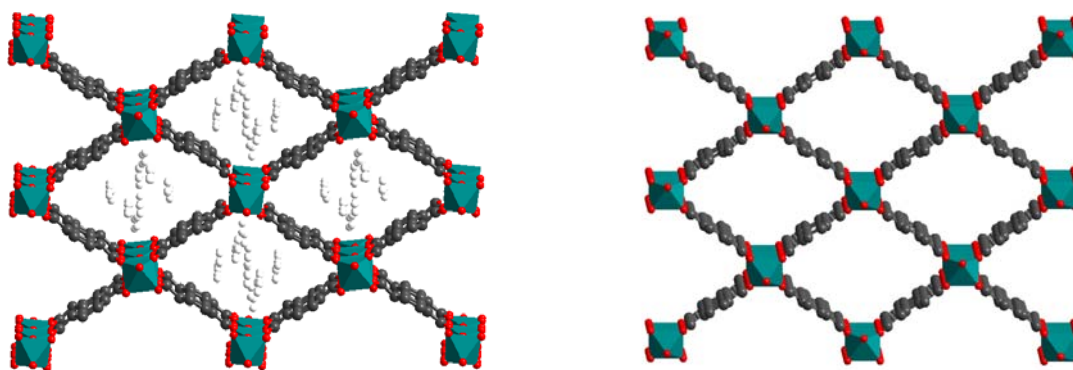


Abbildung 2.16: Porensystem von MIL-53*as* nach der Synthese mit eingelagerten Terephthalsäuremolekülen (links) und von MIL-53*lt* nach der Calcination (rechts).

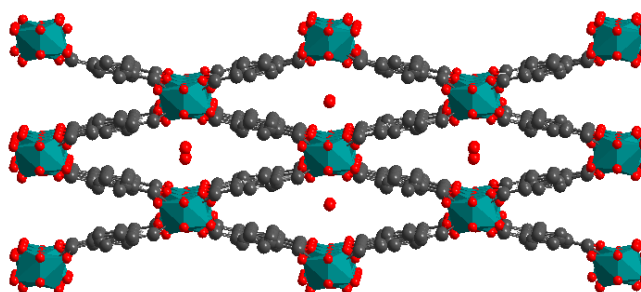


Abbildung 2.17: Porensystem von MIL-53*lt* mit eingelagerten Wassermolekülen.

2.2.3.10 MIL-96

Das dreidimensionale Netzwerk von MIL-96 besteht aus oktaedrisch koordinierten Aluminiumatomen, welche über btc-Liganden miteinander verknüpft sind [133]. Es liegen zwei unterschiedliche anorganische Baueinheiten vor. Die erste setzt sich aus drei $\text{AlO}_5(\text{H}_2\text{O})$ -Oktaedern zusammen, wobei die vier äquatorialen Sauerstoffatome von den Carboxylatgruppen der btc-Moleküle stammen. Das axiale μ_3 -Sauerstoffatom verbindet die drei Oktaeder, während das zweite axiale Sauerstoffatom zu einem gebundenen Wassermolekül gehört (s. Abbildung 2.18). Die zweite anorganische Baueinheit besteht aus Ketten von $\text{AlO}_2(\text{OH})_4^-$ und $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaedern, die miteinander verknüpft sind und hexagonale 18-gliedrige Ringe bilden. Auf diese Weise entstehen zweidimensionale Schichten, welche mit den oktaedrischen $\text{AlO}_5(\text{H}_2\text{O})$ -Einheiten über btc-Liganden miteinander verknüpft sind. Die resultierende Struktur besitzt im Wesentlichen zwei Typen von Poren. Das erste Porensystem besitzt einen Durchmesser von 0,88 nm, das zweite besitzt

einen ähnlich großen Durchmesser. Die Porenöffnungen beider Porensysteme wurden auf einen Durchmesser von 0,25-0,35 nm abgeschätzt (s. Abbildung 2.19).

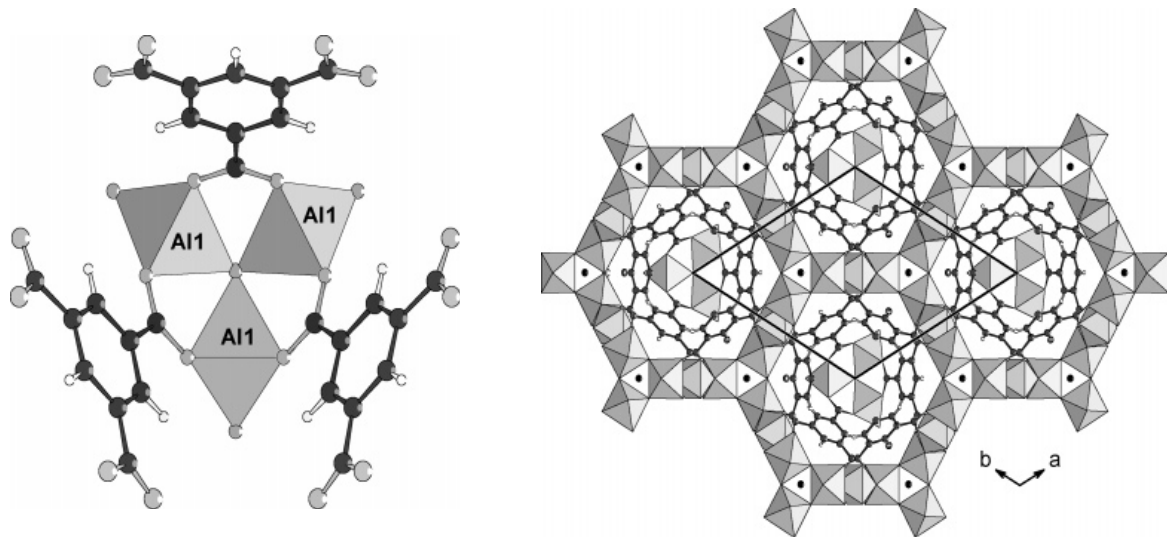


Abbildung 2.18: μ_3 -Sauerstoff-zentriertes Strukturelement mit $\text{AlO}_5(\text{H}_2\text{O})$ -Einheiten (links) und aus $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ - und $\text{AlO}_4(\text{OH}_2)$ -Oktaeder aufgebaute zweidimensionale Schichtstruktur (rechts) von MIL-96 (übernommen aus [133])

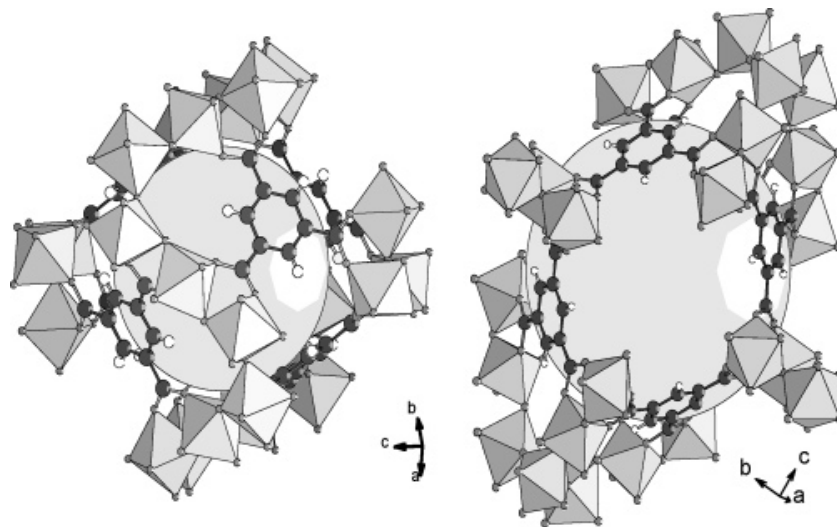


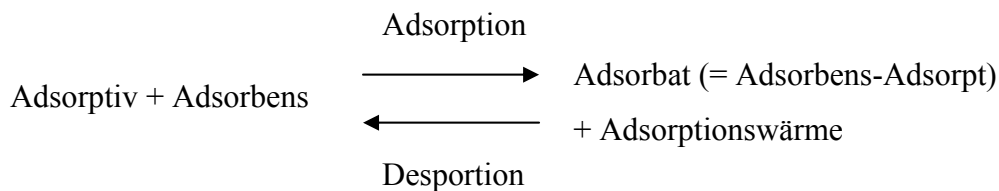
Abbildung 2.19: Intrakristalline Hohlräume von MIL-96 (übernommen aus [133]).

2.3 Adsorption

2.3.1 Allgemeine Grundlagen

Bei der Adsorption handelt es sich um einen Prozess, bei dem sich gasförmige und flüssige oder gelöste Stoffe an feste Oberflächen anlagern. Der Feststoff, der das zu adsorbierende

Molekül bindet, wird als Adsorbens bezeichnet. Das zu adsorbierende Molekül, das sich in der fluiden Phase befindet, ist das Adsorptiv. Das Molekül, das an das Adsorbens gebunden ist, heißt Adsorpt. Der Komplex aus Adsorpt und Adsorbens wird als Adsorbat bezeichnet [134] (S. 2). Der umgekehrte Prozess, also die Abgabe des gebundenen Moleküls an die fluide Phase, heißt Desorption.



Die Adsorption ist eine exotherme Anlagerung des Adsorptiv-Moleküls an das Adsorbens und entsteht durch Wechselwirkung zwischen beiden Komponenten, welche eine Verdichtung der Moleküle aus der fluiden Phase an der Oberfläche bewirkt. Die bei diesem Prozess auftretenden Energien bestimmen die Kinetik und das Gleichgewicht der Adsorption. Die entstehende Energie ist abhängig von der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv, deshalb unterscheidet man zwischen zwei Arten von Adsorptionsprozessen, nämlich der Physisorption und der Chemisorption. Bei der Physisorption bewirken allein Kräfte physikalischer Art eine Bindung. Die Bindung beruht hierbei auf van-der-Waals-Kräften, elektrostatischer Anziehung und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Chemisorption liegt vor, wenn die Adsorption durch eine chemische Bindung zum Adsorbens verursacht wird. Diese Bindung ist wesentlich stärker als eine van-der-Waals-Bindung und setzt dementsprechend bei ihrer Bildung auch eine höhere Energie frei. Allgemein dient die Adsorptionswärme als Kriterium zur Unterscheidung zwischen Chemi- und Physisorption. Bei der Physisorption betragen die Adsorptionsenthalpien typischerweise etwa 20 kJ mol^{-1} während sie bei der Chemisorption Werte bis zu 200 kJ mol^{-1} annehmen [135].

Zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen sind die Kenntnis von Adsorptionsgleichgewicht, -kinetik und -dynamik von großem Interesse. Im Adsorptionsgleichgewicht besteht für eine gegebene Temperatur ein Zusammenhang zwischen dem Druck des Adsorbats und der Anzahl der an der Adsorbensoberfläche gebundenen Moleküle. Dieser Zusammenhang wird mit Hilfe einer sogenannten Adsorptionsisothermen beschrieben. Die Adsorptionskinetik stellt den zeitlichen Verlauf des Adsorptionsvorgangs dar. Die

Adsorptionsdynamik beschreibt die räumliche und zeitliche Änderung der Beladung und der Konzentration im kontinuierlich durchströmten Festbettadsorber.

2.3.2 Stickstoff-Adsorptionsisothermen

Die Charakterisierung von Adsorbentien wird in der Regel mit Stickstoff als Adsorptiv bei dessen Siedetemperatur von 77 K (Normaldruck, $p = 1,01325 \text{ bar}$) durchgeführt. Die Messung der Stickstoff-Adsorptionsisothermen, d.h. die Bestimmung der adsorbierten Menge an Stickstoff bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von dessen Partialdruck, liefert indirekt Informationen über die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und die Porenradienverteilung. Anhand der Form der gemessenen Isothermen lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur des Adsorbens ziehen. Die Form der experimentell ermittelten Adsorptionsisothermen ist abhängig von der Struktur und der chemischen Beschaffenheit des Adsorbens. Hierbei spielt die Wechselwirkung Fluid-Adsorbens und Fluid-Fluid sowie die thermodynamische Stabilität des Fluids im begrenzten Raum der Pore eine wichtige Rolle (s. Abbildung 2.20).

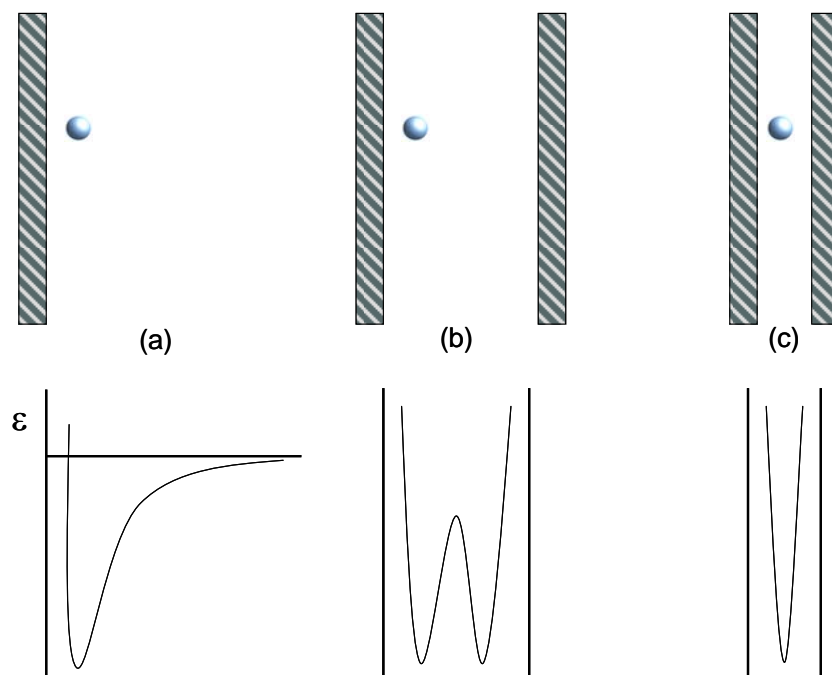


Abbildung 2.20: Schematische Veranschaulichung des Adsorptionspotentials ε bei einer planaren, nichtporösen Oberfläche (a); in der Pore eines mesoporösen Materials (b); in der Pore eines mikroporösen Materials (c) [136].

Während Makroporen als planare Oberfläche angesehen werden können, ist das Verhalten von Mikroporen fast ausschließlich von den Wechselwirkungen zwischen Fluid und Porenwand dominiert, bei denen sich die Adsorptionspotentiale der gegenüberliegenden Porenwände überlappen. Das Adsorptionsverhalten in Mesoporen ist nicht nur abhängig von der Wechselwirkung Fluid-Porenwand sondern auch von den Wechselwirkungen zwischen den Fluid-Molekülen. Dies ist die Ursache für das Auftreten von Kapillarkondensation in Mesoporen, bei der Gasmoleküle unterhalb des Sättigungsdruckes der Komponente zu einer Flüssigkeit in den Poren kondensieren.

Die Adsorptionsisothermen werden nach IUPAC in sechs verschiedene Typen unterteilt (s. Abbildung 2.21) [50]:

- Typ I: Mikroporöse Materialien wie Zeolithe zeigen in der Regel Typ I-Isothermen, für die ein relativ starker Anstieg bei niedrigen Drücken, der dem Füllen der Mikroporen entspricht, mit anschließender Plateau-Bildung charakteristisch ist.
- Typ II: Nichtporöse oder makroporöse Adsorbentien zeigen typischerweise TYP II-Isothermen. Der Punkt B zeigt den Abschnitt an, bei dem die erste Monolage vollständig ist und die Adsorption weiterer Lagen beginnt.
- Typ III: Diese Isotherme ist konvex zur p/p_0 -Achse und besitzt keinen Punkt B. Die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen sind deutlich ausgeprägter als die relativ kleinen Adsorbens-Adsorpt-Wechselwirkungen. Dieser Typ tritt nur selten auf.
- Typ IV: Typ IV-Isothermen sind typisch für mesoporöse Materialien. Charakteristisch hierfür ist die Hysterese, die durch Kapillarkondensation hervorgerufen wird. Der Anfangsbereich bei niedrigen Drücken entspricht dem Verlauf der Typ II-Isothermen.
- Typ V: Bei dieser Isothermen beobachtet man Kapillarkondensation und Hysterese, wobei der Verlauf bei niedrigen Drücken dem vom Typ III entspricht. Dies

ist auf die schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorpt zurückzuführen.

- Typ VI: Der Verlauf dieser Sorptionsisothermen zeigt den Fall einer schrittweise verlaufenden Mehrschichtadsorption an einer nichtporösen Oberfläche.

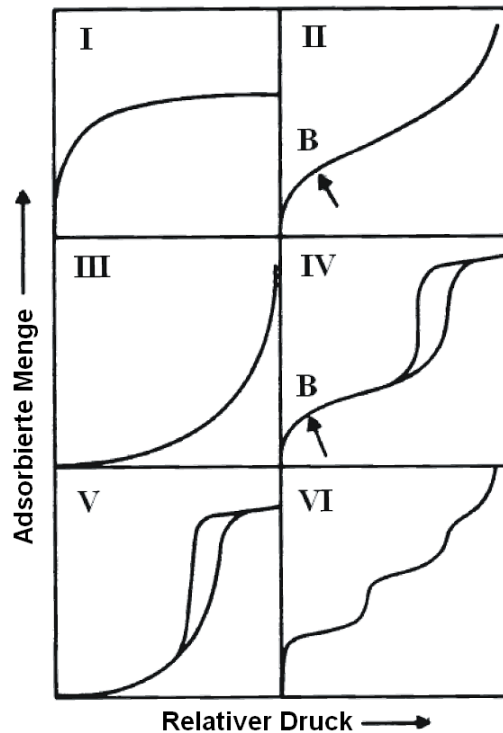


Abbildung 2.21: Klassifikation von Adsorptionsisothermen nach IUPAC [50].

Die Methode zur Auswertung der Adsorptionsisotherme wird anhand der Form der Isothermen gewählt, da die unterschiedlichen Auswertungsmodelle in der Regel nur auf einen Isothermentyp korrekt angewandt werden können.

2.3.3 Berechnung von Einkomponenten-Isothermen

2.3.3.1 Langmuir-Gleichung

Das klassische Langmuir-Modell ist eine Zwei-Parameter-Gleichung, die in der Praxis sehr häufig angewendet wird. Es gelten folgende Annahmen [135]:

- alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig
- alle Adsorptionsplätze können besetzt werden

- es treten keine Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen auf
- es findet eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche statt.

Im Gleichgewicht gilt, dass Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich sein müssen:

$$\dot{\Gamma}_{\text{Adsorption}} = \dot{\Gamma}_{\text{Desorption}} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist proportional zum Partialdruck der Komponente in der Gasphase p_A und dem noch freien unbesetzten Flächenanteil $(1-\theta_F)$ auf der Adsorbensoberfläche. Die Desorptionsgeschwindigkeit erfolgt proportional zum belegten Oberflächenanteil θ_F und zur Anzahl der Adsorpt-Moleküle, die bei einem (hypothetischen) Partialdruck p_{Ads} eine genügende Energie ΔH_{ads} aufbringen können, um wieder in den Gasraum zu gelangen. Mit den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 folgt:

$$k_1 \cdot (1 - \theta_F) \cdot p_A = k_2 \cdot \theta_F \cdot p_{\text{Ads}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Aufgelöst nach dem belegten Oberflächenanteil θ_F :

$$\theta_F = \frac{\frac{k_1}{k_2 \cdot p_{\text{Ads}} \cdot \exp\left[\frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{R \cdot T}\right]} \cdot p_A}{1 + \frac{k_1}{k_2 \cdot p_{\text{Ads}} \cdot \exp\left[\frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{R \cdot T}\right]} \cdot p_A} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

Bei Betrachtung des belegten Oberflächenanteils θ_F als Verhältnis der realen Beladung des Adsorbens zur maximalen monomolekularen Beladung

$$\theta_F(T) = \frac{\Gamma(T)}{\Gamma_{\text{mon}}(T)} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

und Zusammenfassung der Vorfaktoren zu einer Konstanten $b(T)$, lässt sich Gleichung 2-3 zur klassischen Langmuir-Gleichung vereinfachen:

$$\Gamma_{\text{Gl}}(T) = \Gamma_{\text{mon}}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_A}{1 + b(T) \cdot p_A} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

2.3.3.2 BET-Gleichung

Brunauer, Emmett und Teller haben die Langmuir-Isotherme, die von einer monomolekularen Bedeckung des Adsorbens ausgeht, durch die Annahme, dass die Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} aus zwei additiven Beiträgen, der Bindungsenthalpie ΔH_B und der Verdampfungsenthalpie ΔH_V , besteht, erweitert.

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_B + \Delta H_V \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Wenn die erste Schicht an Adsorpt-Molekülen adsorbiert wird und dadurch die komplette Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} frei wird, und wenn die weiteren Schichten kondensieren, d.h. die Verdampfungsenthalpie Δh_V frei wird, gilt:

$$\frac{\Gamma_{Gl}(T)}{\Gamma_{mon}(T)} = \frac{b(T) \cdot \left(\frac{p_A}{p_{ges}}\right)}{1 - \left(\frac{p_A}{p_{ges}}\right)} \cdot \frac{1 - (N+1) \cdot \left(\frac{p_A}{p_{ges}}\right)^N + N \cdot \left(\frac{p_A}{p_{ges}}\right)^{N+1}}{1 + (b(T) - 1) \cdot \left(\frac{p_A}{p_{ges}}\right) - b(T) \cdot \left(\frac{p_A}{p_{ges}}\right)^{N+1}} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Für $N = 1$ geht Gleichung 2-7 in die Langmuir-Isotherme über. Bei der Grenzwertbetrachtung für $N \rightarrow \infty$ geht sie in die BET-Isotherme über:

$$\Gamma_{Gl}(T) = \Gamma_{mon}(T) \cdot \frac{\frac{p_A}{p_{ges}}}{1 - \frac{p_A}{p_{ges}}} \cdot \frac{b(T)}{1 + (b(T) - 1) \cdot \frac{p_A}{p_{ges}}} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Mit dieser Isothermengleichung lassen sich eine Vielzahl von Messwerten anpassen, jedoch kann der Vorgang der Kapillarkondensation nicht vollständig beschrieben werden. Hierzu benötigt man die erweiterte Form mit einem zusätzlichen freien Parameter.

2.3.3.3 Sips-Gleichung

Die Hauptbegrenzung des Langmuir-Modells liegt darin, dass die heterogene Beschaffenheit der Oberfläche und die lateralen Wechselwirkungen zwischen benachbarten adsorbierten Molekülen nicht berücksichtigt werden. Ein einfaches Modell wurde von Sips vorgeschlagen

[137]. Bei diesem empirischen Modell handelt es sich um eine erweiterte Langmuir-Gleichung mit einem zusätzlichen Parameter “t”:

$$\Gamma_{Gl}(T) = \Gamma_{mon}(T) \cdot \frac{(b(T) \cdot p_A)^{\frac{1}{t}}}{1 + (b(T) \cdot p_A)^{\frac{1}{t}}} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Bei $t = 1$ geht die Sips-Gleichung in die Langmuir-Gleichung für ideale Oberflächen über. Der Parameter t kann als Maß für die Heterogenität betrachtet werden. Die Heterogenität kann dabei vom Adsorbens oder vom Adsorbat stammen. Je stärker t von eins abweicht, desto “heterogener” ist das System.

2.3.4 Berechnung der isosterischen Adsorptionsenthalpie

Ein isothermes System kann als Zylinder mit einem reibungsfreien Kolben betrachtet werden, welches mittels eines Wärmetauschermediums mit unendlicher Wärmekapazität thermostatisiert wird. In dem Zylinder befindet sich ein ideales Gas im Gleichgewicht mit einem Adsorbens. Der Adsorptionsprozess kann als infinitesimale Abnahme des Volumens im Zylinder betrachtet werden. Damit dieser Prozess stattfinden kann, muss eine externe Arbeit am System verrichtet werden. Die Änderung der gesamten Energie des Systems, E_{tot} , entspricht dabei der verrichteten externen Arbeit W :

$$\partial E_{tot} = -\partial W \quad \text{Gleichung 2-10}$$

d.h.

$$\partial E_i - E^g \partial n^a + E^a \partial n^a + n^a \partial E^a = -\partial W \quad \text{Gleichung 2-11}$$

wobei E_i die anfängliche Energie des Wärmetauschermediums, E^g die Energie des Gases, n^a die adsorbierte Stoffmenge in Mol und E^a die Energie des Adsorbats ist. Die isotherme Adsorptionsenthalpie $-\Delta H_{ads}$ erhält man durch folgende Gleichung:

$$-\Delta H_{ads} = R \cdot \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_n \quad \text{Gleichung 2-12}$$

wobei p der Gleichgewichtsdruck bei der adsorbierten Stoffmenge n ist. Diese Gleichung ist analog zur Clausius-Clapeyron-Gleichung für ein Gas-Flüssig-System mit einer reinen Komponente. Die Integration von Gleichung 2-12 liefert:

$$-\Delta H_{ads} = \left[\frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right]_n \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Um den Wert von $-\Delta H_{ads}$ zu bestimmen wird eine Messreihe von Isothermen bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen, und anschließend wird $\ln(p)$ für ein gegebenes n gegen $(1/T)$ aufgetragen. Mit Hilfe von Gleichung 2-13 kann bei verschiedenen Werten von n die Adsorptionseenthalpie $-\Delta H_{ads}$ in Abhängigkeit von der Beladung erhalten werden. Der Zusammenhang zwischen Adsorptionseenthalpie und Temperatur wird durch die van't-Hoff Gleichung beschrieben:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T} \right) n = - \frac{\Delta H_{ads}}{R} \quad \text{Gleichung 2-14}$$

In einigen Fällen sind die auf diese Weise ermittelten Adsorptionswerte jedoch stark fehlerbehaftet. Dann sind direkte mikrokalorimetrische Messungen besser geeignet.

2.3.5 Adsorption im kontinuierlich durchströmten Festbett

Zur praktischen Auslegung von Adsorbern ist die Dynamik der Adsorption von großer Bedeutung, welche im kontinuierlich durchströmten Festbettadsorber untersucht wird. Bei der Adsorption wandert ein Gasstrom durch das Adsorbensbett, wobei die Adsorptivkomponente in der Adsorptions- oder Massenübergangszone (MTZ, mass transfer zone) gebunden wird. Im isothermen Fall wandert eine gekoppelte Konzentrations- und Beladungsfront durch den Adsorber (s. Abbildung 2.22).

Das Adsorbens kann in drei Zonen unterteilt werden:

1. In der Gleichgewichtszone (1) ist das Adsorbens unbeladen. Der Partialdruck des Adsorptivs ist null.

2. Die Massentransferzone MTZ (2) wandert im Verlauf der Adsorption durch den Adsorber und verdrängt die Gleichgewichtszone (1). Der Adsorptionsprozess findet ausschließlich in dieser Zone statt.
3. In der Gleichgewichtszone (3) ist das Adsorbens vollständig beladen und der Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase entspricht dem Wert des Gases am Eintritt in den Adsorber.

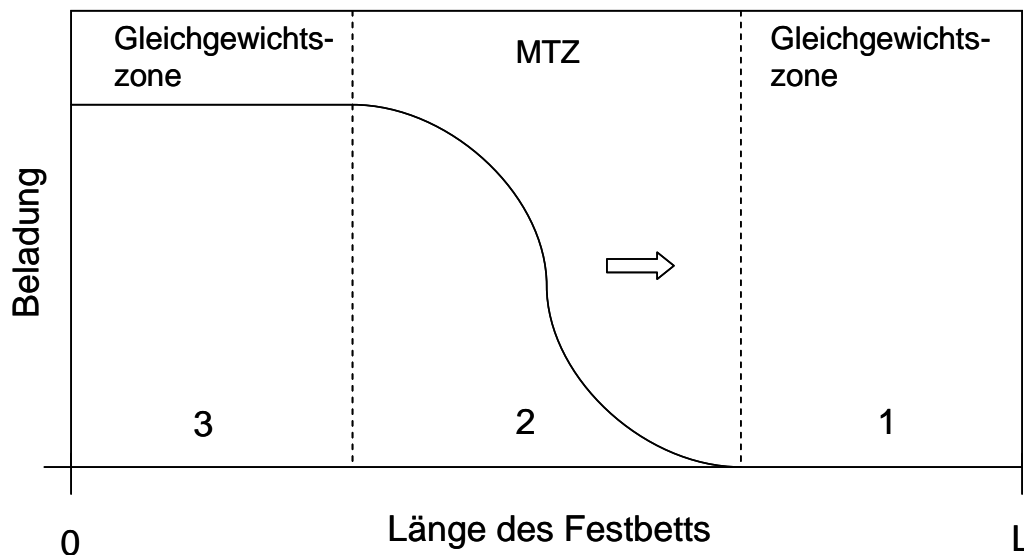


Abbildung 2.22: Axiales Beladungsprofil in einem Festbettdsorber [134] (S. 93).

Sobald die Massentransferzone das Ende der Schüttung erreicht, bricht das Adsorptiv durch. Bei der Auftragung des Partialdrucks des Adsorptivs in Abhängigkeit von der Zeit, erhält man eine sogenannte Durchbruchskurve (s. Abbildung 2.23).

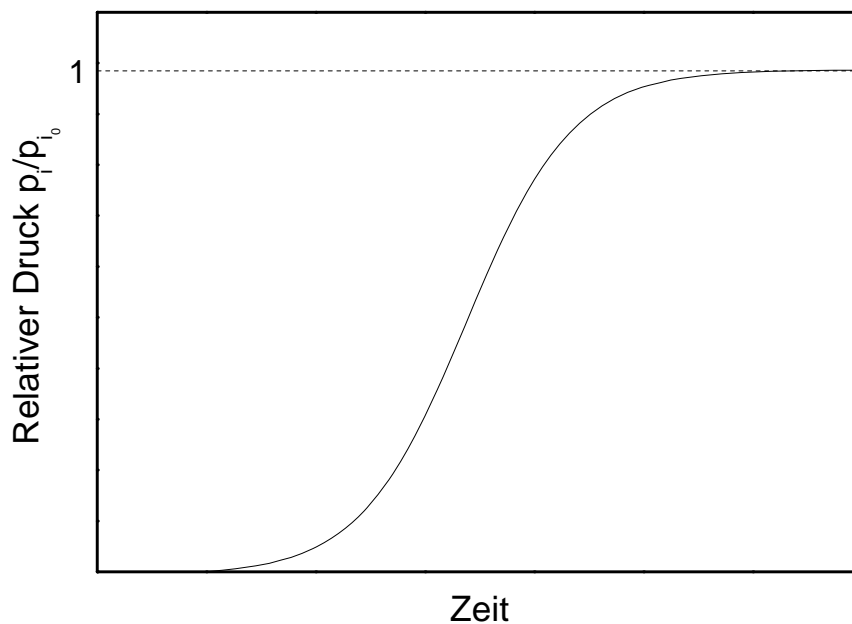


Abbildung 2.23: Typische Durchbruchskurve bei der Adsorption von einer Komponente.

Da es üblich ist, den Partialdruck dimensionslos anzugeben, wird der ermittelte Partialdruck p_i durch den Eingangspartialdruck $p_{i,0}$ geteilt.

Die Form der Durchbruchskurven wird im Wesentlichen von der Isothermenform (Thermodynamik) und der Kinetik bestimmt. Von Bedeutung sind aber auch die axiale Dispersion und die Prozessführung. Mit Hilfe des Gleichgewichtsmodells (sofortiges Gleichgewicht zwischen Fluid und Adsorbat) kann ein Zusammenhang zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit der Konzentrationsfront u_c und der Strömungsgeschwindigkeit des Fluids u in der Schüttung hergestellt werden [134] (S. 94), [138]:

$$u_c = \frac{\frac{u}{\varepsilon_s}}{1 + \frac{1 - \varepsilon_s}{\varepsilon_s} \cdot \rho \cdot \frac{\partial X}{\partial c}} \quad \text{Gleichung 2-15}$$

wobei ε_s die Schüttungsporosität, X die Beladung, c die Konzentration, ρ die Dichte und $\partial X / \partial c$ die Steigung der Gleichgewichtsisothermen und ist. Wichtig hierbei ist die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Konzentrationsfront von der reziproken Isothermensteigung $\partial X / \partial c$. Wird im Verlauf des Adsorptionsprozesses die Isothermenform steiler, sinkt nach Gleichung 2-15 die Geschwindigkeit. Da die höhere Konzentration langsamer durch das Bett wandert als die niedrigere Konzentration, kommt zu einer Abflachung der Durchbruchskurve. Bei sinkender Isothermensteigung steigt die Wanderungsgeschwindigkeit der hohen Konzentration im Vergleich zur niedrigen an, d.h. die Durchbruchskurve wird bei der Wanderung durch den Adsorber “zusammengestaucht“ (s. Abbildung 2.24).

Die Form der Durchbruchskurven wird neben der Thermodynamik auch von der Kinetik stark beeinflusst. Die Massenübergangszone MTZ verbreitert sich mit steigender Hemmung des Stofftransports (bei kleinen Diffusions- bzw. Stoffübergangskoeffizienten), d.h. die Fronten werden flacher. Bei sofortiger Gleichgewichtseinstellung, d.h. bei unendlich schneller Kinetik, erhält man dagegen ein scharfes Rechteck-Profil (s. Abbildung 2.25).

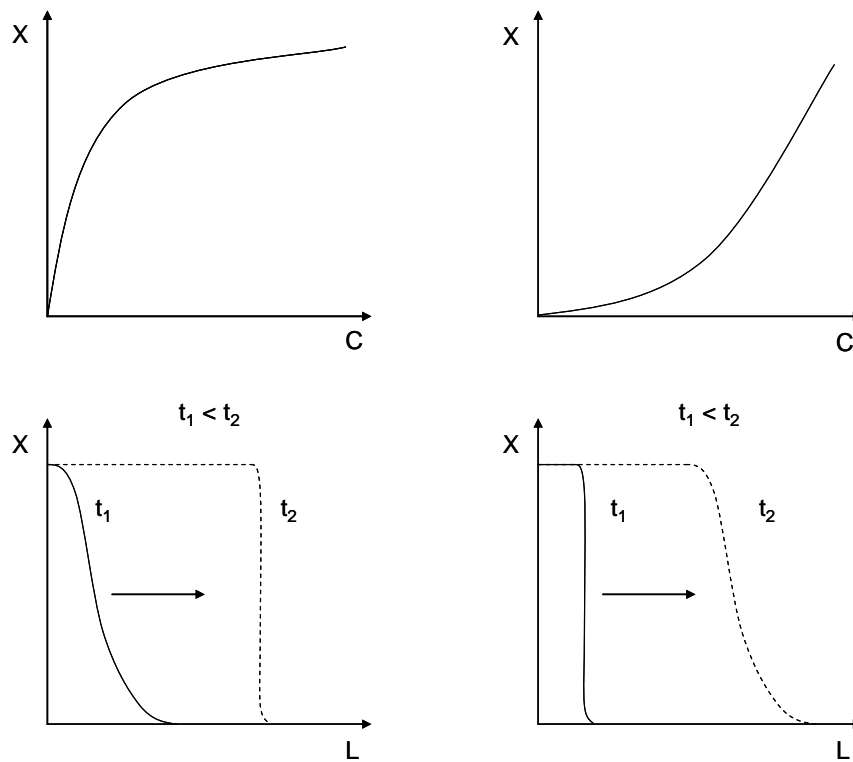


Abbildung 2.24: Links: Steilere Durchbruchskurve durch sinkende Isothermensteigung. Rechts: Abflachung der Durchbruchskurve durch steigende Isothermensteigung. L : Länge des Festbetts, X : Beladung, c : Konzentration [134] (S. 95).

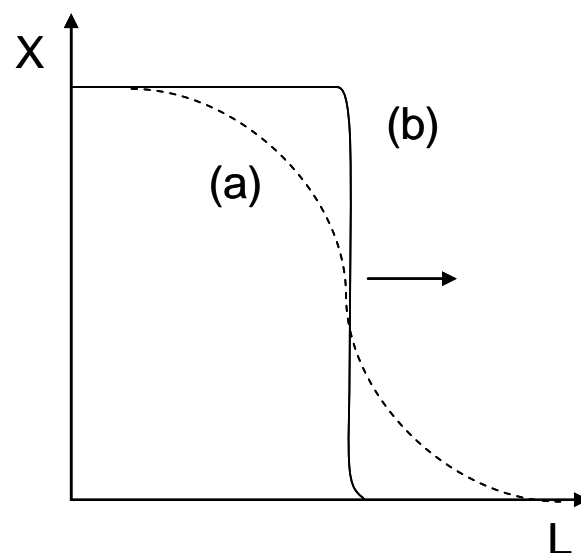


Abbildung 2.25: Einfluss der Kinetik auf die Durchbruchskurve. (a): starke Stofftransporthemmung; (b): geringe Stofftransporthemmung [134] (S. 96).

3 Experimenteller Teil

3.1 Synthese und Aufarbeitung der verwendeten Adsorbentien

3.1.1 Zeolithe und Aktivkohle

Die in dieser Arbeit eingesetzten Zeolithe werden unter hydrothermalen Synthesebedingungen hergestellt. Hierzu werden Edelstahlautoklaven (ca. 250 ml) mit Tefloneinsätzen verwendet. Zur Synthese werden die Autoklaven in umgebauten Trockenschränken beheizt. Für die Durchmischung des Reaktionsgemisches werden die Autoklaven in eine Halterung im Trockenschrank eingespannt, die von außen mit einem Motor rotiert werden kann.

Zur Calcinierung werden die Materialien im Stickstoffstrom innerhalb von 2 h auf 125 °C erwärmt und bei dieser Temperatur für 2 h getrocknet. Anschließend wird das Material innerhalb von 8 h auf 560 °C erhitzt und danach Stickstoff als Spülgas durch Luft ersetzt. Bei diesen Bedingungen wird 24 h lang calciniert.

3.1.1.1 ZSM-58

Die Synthese von ZSM-58 erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von *Ernst et al.* [57].

Synthese des Templats Methyltropiniumiodid

Es werden 25,0 g (177,0 mmol) Tropin (> 97 %, Fluka) in 500 ml Ethanol (99,8 %, Roth) gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Rühren portionsweise 25,1 g (177,0 mmol) Methyljodid (99,5 %, Fluka) gegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt (s. Abbildung 3.1). Das Gemisch wird anschließend unter Rückfluss bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C während 3 d gerührt. Das kristalline Produkt wird abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

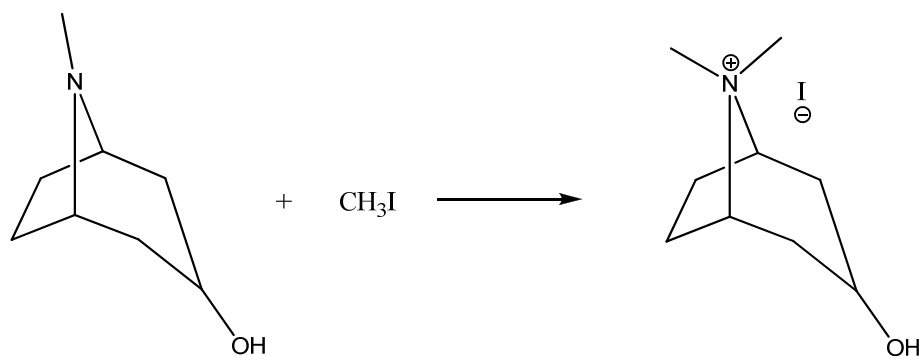


Abbildung 3.1: Umsetzung von Tropin zu Methyltropiniumiodid.

Synthese von aluminiumfreiem Zeolith ZSM-58

14,0 g (49,4 mmol) Methyltropiniumiodid und 30,2 g Ludox AS-40 (40 Gew.-% SiO_2 in Wasser, Aldrich) werden in einer Polypropylenflasche in 26 g destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser Mischung wird langsam eine Lösung bestehend aus und 2,3 g (57,5 mmol) Natriumhydroxid (> 99 %, Merck) in 100 ml destilliertem Wasser gegeben. Das entstandene dünnflüssige Gel wird noch für drei Minuten homogenisiert und dann in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz umgefüllt. Die Synthese erfolgt bei 160 °C unter ständiger Durchmischung innerhalb von 5 d. Das erhaltene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und calciniert.

Synthese von Zeolith ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$

In einer Polypropylenflasche werden zunächst 2,3 g (57,5 mmol) Natriumhydroxid (> 99 %, Merck) und 0,54 g Natriumaluminat (ca. 53 Gew.-% Al_2O_3 , ca. 42 Gew.-% Na_2O , Rest: H_2O , Riedel-de-Haën) in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung gibt man anschließend unter Rühren zu einer Lösung aus 14,0 g (49,4 mmol) Methyltropiniumiodid in 26 ml destilliertem Wasser. Diese Mischung wird noch 3 min weitergerührt. Die Kristallisation erfolgt unter ständiger Durchmischung bei 160 °C im Edelstahlautoklav mit Tefloneinsatz über einen Zeitraum von 5 d. Das erhaltene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und calciniert.

3.1.1.2 ZK-5

In einer Polypropylenflasche werden zu einer Lösung bestehend aus 10,0 g (178,2 mmol) Kaliumhydroxid gelöst in 16,9 ml destilliertem Wasser unter ständigem Rühren portionsweise

5,5 g (45,1 mmol) Aluminiumhydroxid Hydrat ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (Acros) zugegeben. Diese Reaktionslösung 1 wird solange gekocht, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Der durch den Siedeprozess verursachte Wasserverlust wird anschließend wieder durch Zugabe der entsprechenden Menge an destilliertem Wasser korrigiert. Eine weitere Lösung wird aus 47,6 g Ludox HS-40 (40 Gew.-% SiO_2 in Wasser, Aldrich) in 32,4 ml destilliertem Wasser hergestellt. Zu dieser Mischung gibt man eine Lösung aus 0,7 g (3,3 mmol) Strontiumnitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) (> 99 %, Riedel-de-Haën) und 25,6 ml destilliertem Wasser und rührt 6 min. Diese Reaktionslösung 2 wird anschließend langsam zur Reaktionslösung 1 getropft und die Mischung wird für 6 min gerührt. Die Synthese erfolgt dann statisch für 5 d bei 150 °C. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und calciniert [139].

3.1.1.3 Aktivkohle

Die verwendete Aktivkohle wurde als kommerziell erhältliches Produkt von der Firma Fluka bezogen (CAS-Nr. 7440-44-0). Die physikalisch-chemische Charakterisierung des Materials erfolgte wie in Abschnitt 3.3 beschrieben.

3.2 Synthese und Aufarbeitung der verwendeten metallorganischen Koordinationspolymeren

Metallorganische Koordinationspolymere werden unter hydro- bzw. solvothermalen, aber auch unter atmosphärischen Bedingungen hergestellt. Für die Synthesen werden Edelstahlautoklaven (ca. 250 ml) mit Tefloneinsätzen sowie Polypropylenflaschen verwendet. Die Hydothermal- bzw. Solvothermalysnthesen erfolgen wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Die Synthesen unter atmosphärischen Bedingungen erfolgt in einem Zweihalskolben der mit Rückflusskühler, einem Ölbad und einem Magnetrührer ausgestattet ist. Nachfolgend werden die Synthesen der metallorganischen Koordinationspolymeren im Einzelnen beschrieben.

3.2.1 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bzw. HKUST-1

$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ lässt sich über unterschiedliche Synthesewege herstellen. In der Literatur werden Synthesen im Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz unter hydrothermalen Bedingungen [77, 127, 140, 141], unter Rückfluss bei Atmosphärendruck [94, 108] und unter elektrochemischen

Bedingungen [142] in unterschiedlichen Lösungsmitteln beschrieben. Auffallend dabei ist, dass sowohl die Morphologie als auch die Adsorptionseigenschaften von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ zum Teil stark von der Herstellmethode abhängen. Ursache hierfür können entweder Defekte in der Kristallstruktur oder unerwünschte Gastmoleküle in den Poren des Materials sein.

Methode 1 ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -I)

Die Synthese von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ unter solvothermalen Bedingungen erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von *Schlichte et al.* [129]. Zur Herstellung von Reaktionslösung 1 gibt man 8,0 g (38,1 mmol) 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (H_3btc) (98 %, Acros) zu 40 ml Ethanol (99,8 %, Roth) und rührt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Die Reaktionslösung 2 wird aus 16,6 g (68,7 mmol) Kupfernitratt-Trihydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (≥ 99 %, Fluka) in 40 ml destilliertem Wasser hergestellt. Anschließend wird Lösung 2 langsam unter Rühren zu Lösung 1 gegeben, wobei ein hellblauer Feststoff ausfällt. Die Suspension wird 30 min lang gerührt und dann in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz überführt. Die vollständige Kristallisation erfolgt statisch bei 110 °C über einen Zeitraum von 18 h. Nach der Kristallisation wird das Produkt abgekühlt, das entstandene Material wird abfiltriert und dann gründlich mit Ethanol (99,8 %, Roth) und Wasser gewaschen. Danach wird der Feststoff im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet.

Methode 2 ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -2)

Eine alternative solvothermale Synthese von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei niedrigeren Temperaturen wird von *Rowell et al.* beschrieben [77]. Reaktionslösung 1 wird aus 10,1 g (48,1 mmol) 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (H_3btc) (98 %, Acros), 150 ml Ethanol (99,8 %, Roth) und 150 ml DMF (≥ 99 %, Merck) in einer 500 ml Polypropylenflasche hergestellt. Reaktionslösung 2 wird aus 20,1 g (83,2 mmol) Kupfernitratt-Trihydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (≥ 99 %, Fluka) und 150 ml destilliertem Wasser hergestellt. Beide Lösungen werden gemischt und für 30 min gerührt. Die Kristallisation erfolgt statisch bei 85 °C über einen Zeitraum von 2 d. Das erhaltene Produkt wird abfiltriert und mit Ethanol, Wasser und DMF gewaschen.

Methode 3 ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -3)

Die Synthese von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ unter atmosphärischen Bedingungen erfolgte in Anlehnung an eine von *Kunz* beschriebene Vorschrift [143]. Zu 450 ml Ethanol gibt man unter Rühren 15,1 g (71,9 mmol) 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (H_3btc) (98 %, Acros) und lässt im Ölbad bei ca. 60 °C so lange rühren, bis sich die Säure vollständig gelöst hat. Anschließend gibt man langsam 34,4 g (142,4 mmol) Kupfernitrat-Trihydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (≥ 99 %, Fluka) zu und erhitzt das Ölbad auf 110 °C. Die Synthese erfolgt unter Rückfluss innerhalb von 8 h. Der Feststoff wird anschließend abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Aufarbeitung

Die Adsorptionskapazitäten von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ hängen stark von der durchgeführten Aufarbeitungsmethode ab. So werden in der Literatur für $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ Kapazitäten zwischen 1,3 und 2,6 Gew.-% für Wasserstoff in Abhängigkeit der Aufarbeitungsmethode beschrieben [77, 94, 144]. Dies kann zwei Ursachen haben: zum einen können die Kristalle Defekte aufweisen, zum anderen befinden sich Gastmoleküle in den Poren, die nur schwer zu entfernen sind. Zur Verbesserung der Aktivierung von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ werden nach *Liu et al.* die nach der Synthese anwesenden Gastmoleküle durch Methanol ausgetauscht, was eine Senkung der Aktivierungstemperatur ermöglicht und somit die Gefahr einer Schädigung der Gerüststruktur verringert [145]. Hierzu wird das nach der Synthese getrocknete Material in eine Soxhlet-Extraktionshülse gefüllt und die Gastmoleküle werden während 24 h mit Methanol extrahiert und anschließend bei 100 °C getrocknet.

3.2.2 $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$

Eine Lösung von 8,4 g (50,6 mmol) 1,3-Benzoldicarbonsäure ($m\text{-H}_2\text{bdc}$) (99 %, Alfa Aesar) und 3,0 g (25,3 mmol) Benzimidazol (99 %, Alfa Aesar) in einer Mischung aus 300 ml Ethanol (99,8 %, Roth) und 300 ml DMF (≥ 99 %, Merck) wird mit einer Lösung von 12,2 g (50,6 mmol) Kupfernitrat-Trihydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (≥ 99 %, Fluka) in 250 ml destilliertem Wasser vermischt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Synthesemischung lässt man 7 d bei Raumtemperatur altern. Die vollständige Kristallisation erfolgt unter statischen Bedingungen bei 65 °C innerhalb von 5 d in einer Polypropylenflasche. Nach dem Abfiltrieren des grün-blauen Feststoffs wird dieser mit destilliertem Wasser, DMF und

Ethanol gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Die Aufarbeitung des Materials erfolgt mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol [130].

3.2.3 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$

Es wird eine Lösung aus 5,0 g (20,7 mmol) Kupfernitratt-Trihydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99\%$, Fluka) in 300 ml DMF ($\geq 99\%$, Merck) hergestellt. Zu dieser Lösung gibt man anschließend portionsweise 3,3 g (29,4 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (dabco) ($\geq 98\%$, Alfa Aesar) und 4,6 g (27,7 mmol) Terephthalsäure (H_2bdc) ($\geq 98\%$, Merck) und lässt die Reaktionsmischung 15 min lang bei Raumtemperatur rühren. Die Kristallisation erfolgt anschließend statisch innerhalb von 3 d bei 110 °C [104].

3.2.4 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$

Die Synthese von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ erfolgte nach einer veränderten Vorschrift von *Seki* [102]. 8,1 g (33,5 mmol) Kupfernitratt-Trihydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99\%$, Fluka) und 5,5 g (33,1 mmol) Terephthalsäure (H_2bdc) ($\geq 98\%$, Merck) werden hierzu in einer Mischung aus 400 ml DMF ($\geq 99\%$, Merck) und 400 ml Ethanol (99,8 %, Roth) gelöst. Nach langsamer Zugabe von 2,6 g (16,6 mmol) 4,4'-Bipyridin (bpy) (98 %, Alfa Aesar) wird die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Synthese erfolgt anschließend statisch für 4 d bei 90 °C.

3.2.5 $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$

26,2 g (88,1 mmol) Zinknitratt-Hexahydrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (98 %, Acros) und 16,6 g (100 mmol) Terephthalsäure (H_2bdc) ($\geq 98\%$, Merck) werden in einer Mischung aus 450 ml DMF ($\geq 99\%$, Merck) und 100 ml Xylol (98 %, Acros) gelöst. Durch Zugabe von 7,1 g (45,5 mmol) 4,4'-Bipyridin (bpy) (98 %, Alfa Aesar) entsteht eine farblose Suspension, welche für 30 min bei Raumtemperatur gerührt wird. Die anschließende Kristallisation erfolgt statisch bei 100 °C innerhalb von 7 d [115].

3.2.6 MIL-53

MIL-53 kann wie $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ sowohl unter hydrothermalen Bedingungen im Edelstahlautoklaven als auch unter atmosphärischen Bedingungen unter Rückfluss hergestellt werden.

Hydrothermalsynthese von MIL-53-*hydro*

Es werden 26,2 g (69,8 mmol) Aluminiumnitrat-Nonahydrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99\%$, Fluka) in 50 ml destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 5,9 g Terephthalsäure (H_2bdc) ($\geq 98\%$, Merck) und lässt während 15 min bei Raumtemperatur rühren. Die Hydrothermalsynthese erfolgt anschließend statisch innerhalb von 3 d bei $220\text{ }^\circ\text{C}$. Das Material wird anschließend während 3 d bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ calciniert [132].

Atmosphärische Synthese von MIL-53-*atm*

Das unter atmosphärischen Bedingungen hergestellte MIL-53 (MIL-53-*atm*) wurde freundlicherweise von Herrn *Dipl.-Chem. M. Schindler*, Technische Chemie, TU Kaiserslautern, zur Verfügung gestellt. Das Material wurde folgendermaßen hergestellt:

29,2 g (43,8 mmol) Aluminiumsulfat-Octadecahydrat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Riedel-de-Haën) und 25,0 g (150,5 mmol) Terephthalsäure (H_2bdc) ($\geq 98\%$, Merck) werden in 130 ml DMF ($\geq 99\%$, Merck) suspendiert und für 24 h unter Rühren und Rückfluss auf $130\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Der entstandene farblose Feststoff wird abfiltriert, mit DMF gewaschen und bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Das Material wird anschließend während 3 d bei $330\text{ }^\circ\text{C}$ calciniert [146].

3.2.7 MIL-96

19,8 g (52,8 mmol) Aluminiumnitrat-Nonahydrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99\%$, Fluka) werden in 75 ml destilliertem Wasser gelöst. Dazu werden unter Rühren 1,7 g (8,1 mmol) 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (H_3btc) (98 %, Acros) gegeben. Nach dem Homogenisieren wird die Suspension in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz überführt. Die Hydrothermalsynthese erfolgt statisch innerhalb von 24 h bei $210\text{ }^\circ\text{C}$ [133].

3.3 Charakterisierungsmethoden

3.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden mit einem D5005-Diffraktometer der Firma Siemens/Bruker AXS unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$) gemessen. Die Röntgenröhre wurde mit 40 kV und 50 mA betrieben. Alle Materialien wurden im Winkelbereich von $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,04^\circ$ vermessen. Die Messung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme erfolgte mit variabler Divergenzstrahlblende und mit einer Streustrahlblende mit einem Öffnungswinkel von 1° .

3.3.2 Stickstoffadsorption

Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff wurden mit einem Autosorb-1-Instrument der Firma Quantachrome bei -196°C (77 K) gemessen. Die metallorganischen Koordinationspolymere wurden 15 h im Vakuum ($p < 10^{-7} \text{ bar}$) bei einer Temperatur von 120°C aktiviert. Die Aktivierung der Zeolithe erfolgte 15 h im Vakuum ($p < 10^{-7} \text{ bar}$) bei einer Temperatur von 250°C .

Die spezifische Oberfläche der Materialien wurde unter Verwendung der Langmuir-Methode [147] und der BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller) [148] im $p_{\text{N}_2}/p_{\text{N}_2,0}$ -Bereich von ca. 0,005 bis 0,05 bestimmt. Zur Bestimmung des spezifischen Mikroporenvolumens wurde die adsorbierte Stickstoffmenge bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{N}_2,0} = 0,15$ herangezogen.

3.3.3 Thermogravimetrie

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität bzw. des Wassergehalts der Materialien stand ein SETARAM-Setsys-16/MS-System zur Verfügung. Bei den Messungen wurden jeweils ca. 25 mg der zu untersuchenden Probe im Stickstoff- bzw. Luftstrom ($\dot{V} = 50 \text{ ml min}^{-1}$) mit einer konstanten Heizrate von 5°C min^{-1} von 20°C auf 600°C für metallorganische Koordinationspolymere und von 20°C auf 900°C für Zeolithe aufgeheizt. Die zeolithischen

Proben wurden zuvor 7 Tage lang über gesättigter Ammoniumsulfatlösung hydratisiert. Aus dem Gewichtsverlust der jeweiligen Probe wurde deren Wassergehalt ermittelt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass metallorganische Koordinationspolymere zum Teil äußerst empfindlich auf die Gegenwart von Wasser reagieren [121, 149]. Aus diesem Grund wurden diese Materialien nach der Synthese im Vakuum ($p < 10^{-5}$ bar) getrocknet und im trockenen Zustand thermogravimetrisch untersucht.

3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Bestimmung der Morphologie und der Größe der Kristallite der verwendeten Materialien stand ein Rasterelektronenmikroskop JSM-6490LA der Firma JEOL mit einem Detektor für die energiedispersive Röntgenspektroskopie zur Verfügung. Die Probenvorbereitung erfolgte mit Hilfe von Leit-Pads der Firma Plano. Zur Vermeidung von elektrischen Aufladungen der Proben während des Messbetriebs wurden die Proben mit Gold bedampft. Die Aufnahmen erfolgten bei Beschleunigungsspannungen von 5 bis 25 kV.

3.3.5 UV/Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion

Für die Messung der UV/Vis-Spektren in diffuser Reflexion stand ein Lambda 18 UV/Vis-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer mit einer „Praying-Mantis“-Reflexionseinheit zur Verfügung. Als Reflexionsstandard wurde Bariumsulfat eingesetzt.

Zur Untersuchung der $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -Adsorbate wurde das entsprechende Adsorptiv, wie in Kapitel 3.3.8.1 beschrieben, an zuvor aktiviertem $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ adsorbiert. Das Adsorbat wurde in einer Stickstoffatmosphäre (Glove-Bag) auf den Probenträger aufgebracht und anschließend mit Hilfe eines transparenten Klebestreifens abgeklebt um den Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Zur Background-Messung wurde das Bariumsulfat ebenfalls mit einem transparenten Klebestreifen abgeklebt.

3.3.6 Atomabsorptionsspektroskopie

Der Aluminiumgehalt der Zeolithe wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt. Hierzu wurden jeweils ca. 100 mg der zu untersuchenden Probe in 2 ml Flußsäure (40 %, Riedel-de-Haën) in einer Polypropylenflasche gelöst und anschließend mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Die Messungen wurden mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer AAnalyst 300 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

3.3.7 Adsorption von kurzkettigen Alkanen und Alkenen

Um Aussagen über das Adsorptionsverhalten von Kohlenwasserstoffen an metallorganischen Koordinationspolymeren zu erhalten, wurden in der vorliegenden Arbeit Ethan, Ethen, Propan, Propen, *n*-Butan und 1-Buten als Adsorptive eingesetzt. Wichtige physikalische Daten der Adsorptive sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Alle verwendeten Gase wurden von der Firma Air Liquide bezogen.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der verwendeten Adsorptive.

Adsorptiv	Krit. Temperatur / °C [5] (S.6-57)	Krit. Durchmess / nm [150]	Reinheit / %
Ethan	32,2	0,37	99,5
Ethen	9,2	0,34	99,9
Propan	96,7	0,45	99,5
Propen	91,7	0,43	99,5
<i>n</i> -Butan	152,0	0,45	99,5
1-Buten	146,4	0,43	99,6

3.3.8 Volumetrische Bestimmung der Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsisothermen der reinen Komponenten wurden mit Hilfe einer volumetrischen Adsorptionsapparatur (Eigenbau) im Druckbereich von 0,1 bis 1000 mbar und in einem Temperaturbereich von -20 °C bis 60 °C gemessen.

3.3.8.1 Apparativer Aufbau

Die verwendete Adsorptionsapparatur ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

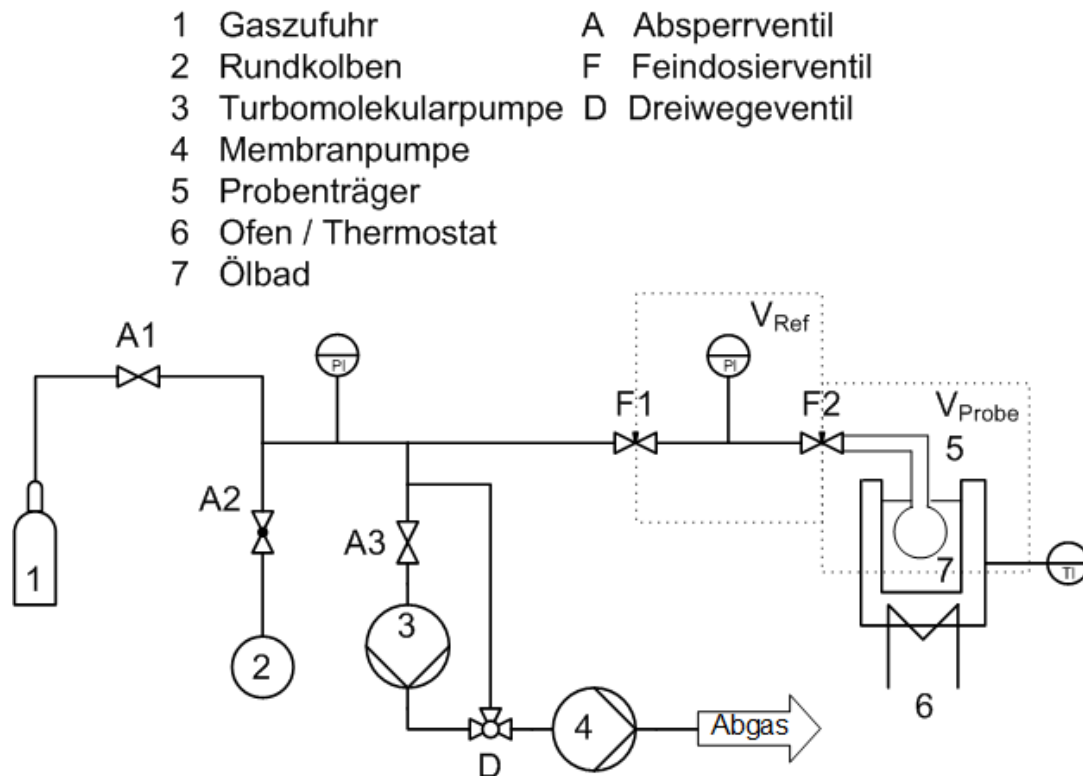


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Adsorptionsapparatur für die Messung von Adsorptionsisothermen.

Vor jeder Messung wurden die Proben 15 Stunden lang unter Vakuum ($p < 10^{-6}$ bar) bei 110 °C (200 °C für Zeolithe) in-situ aktiviert. Zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen wurde eine bestimmte Menge des entsprechenden Gases in das Referenzvolumen V_{Ref} zudosiert. Anschließend wurde das Ventil zwischen Referenzvolumen und temperiertem Probenvolumen V_{Probe} geöffnet. Die Druckabnahme konnte mit einem Absolutdrucksensor (Ceravac CTR 90, Oerlikon Leybold) verfolgt werden. Nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts wurde der Gleichgewichtsdruck in der Messzelle bestimmt. Für jede Adsorptionsdosis konnte die Gasmenge im Referenzvolumen und im Probenvolumen berechnet werden. Durch schrittweise Erhöhung des Drucks wurden die einzelnen Messpunkte der Adsorptionspunkte ermittelt. Prinzipiell wurde der Verlauf des Druckes bei der Messung jedes Messpunktes eine hinreichend lange Zeit verfolgt um sicherzustellen, dass Gleichgewicht vorlag.

3.3.8.2 Auswertung der Adsorptionsmessungen

Bei Kenntnis von Druck, Volumen und Temperatur ist es möglich, mit Hilfe des idealen Gasgesetzes die am Adsorbens adsorbierte Stoffmenge zu berechnen [151]. Bei Verwendung der idealen Gasgleichung beträgt die anfängliche Gasmenge im System vor der Zugabe des Adsorptivs n^i

$$n^i = n_{V_{\text{Ref}}}^i + n_{V_{\text{Probe}}}^i = \frac{p_{\text{Ref}}^i V_{\text{Ref}}}{RT_{\text{Ref}}} + \frac{p_{\text{Probe}}^i V_{\text{Probe}}}{RT_{\text{Probe}}} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

wobei $n_{V_{\text{Ref}}}^i$ bzw. $n_{V_{\text{Probe}}}^i$ die anfänglichen Gasmengen im Referenz- bzw. Probenvolumen sind. p_{Ref}^i bzw. p_{Probe}^i sind die Drücke im Referenz- bzw. Probenvolumen. Da die Proben vor der eigentlichen Adsorptionsmessung ausgeheizt werden und die gesamte Apparatur evakuiert ist, gilt für die erste Zudosierung $p_{\text{Ref}}^i = p_{\text{Probe}}^i = 0$.

Analog zu Gleichung 3-1 lässt sich die Stoffmenge in der Gasphase n^{Gl} im Adsorptionsgleichgewicht berechnen:

$$n^{\text{Gl}} = n_{V_{\text{Ref}}}^{\text{Gl}} + n_{V_{\text{Probe}}}^{\text{Gl}} = \frac{p^{\text{Gl}} V_{\text{Ref}}}{RT_{\text{Ref}}} + \frac{p^{\text{Gl}} V_{\text{Probe}}}{RT_{\text{Probe}}} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Das Referenzvolumen und das Probenvolumen sind miteinander verbunden, so dass der Druck p^{Gl} in beiden Volumina gleich groß ist. Für die folgenden Zudosierungen gilt:

$$\frac{p^{\text{Gl}} V_{\text{Probe}}}{RT_{\text{Probe}}} = \frac{p_{\text{Probe}}^{i+1} V_{\text{Probe}}}{RT_{\text{Probe}}} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Die adsorbierte Stoffmenge lässt sich wie folgt berechnen:

$$n_{\text{ads}} = n^{\text{Gl}} - n^i \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Die Auftragung der adsorbierten Stoffmenge gegen den entsprechenden Druck im Gleichgewicht liefert die Adsorptionsisotherme.

3.3.9 Adsorption im kontinuierlich durchströmten Festbett

3.3.9.1 Apparativer Aufbau

Die kontinuierliche Adsorption wurde in einer Strömungsapparatur (s. Abbildung 3.3) bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Adsorptionsanlage besteht aus einer Mischkammer **1**, einem thermostatisierbaren Festbettadsorber **2**, einem Durchflussmesser (ADM 1000) **3**, und einem Gaschromatographen (HP 6890 Series) der Firma Hewlett-Packard mit FID-Detektor **4**.

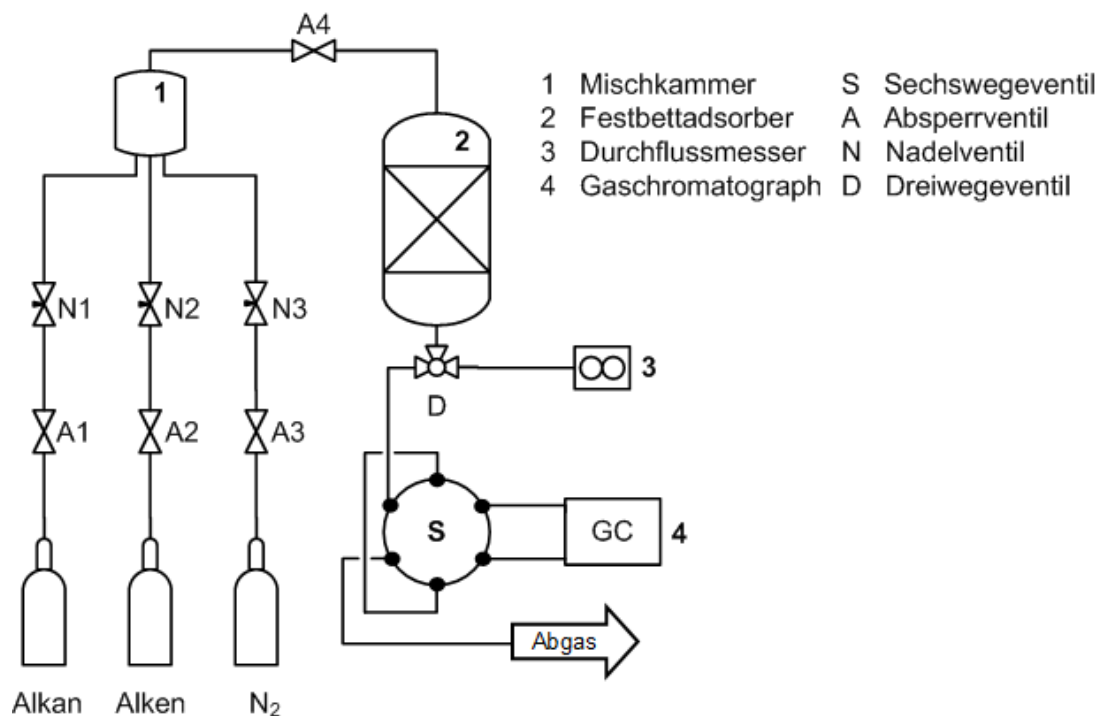


Abbildung 3.3.: Fließbild der Strömungsapparatur für die Messung der Durchbruchskurven.

Der Festbettadsorber besteht aus einem temperierbaren Glasrohr mit eingeschmolzener Fritte, auf der sich das Adsorbens befindet. Ein konstantes Probenvolumen des aus dem Festbettreaktor ausströmenden Gasstroms wird mit Hilfe eines programmierbaren Sechswegventils in regelmäßigen Abständen dem Gaschromatographen zugeführt und auf seine Zusammensetzung hin analysiert.

3.3.9.2 Versuchsdurchführung

Das pulverförmige Adsorbens wurde vor den Adsorptionsversuchen zunächst ohne Binder gepresst und die erhaltenen Pellets danach zerkleinert und ausgesiebt. Für die

Adsorptionsversuche wurde die Kornfraktion zwischen 255 μm und 350 μm verwendet. Die metallorganische Gerüstverbindung MIL-53 musste pulverförmig eingesetzt werden, da sie sich nicht ohne Binder pressen ließ. Die Adsorbentien wurden vor der Messung der Durchbruchkurven während 18 h bei 110 °C unter Vakuum ($p < 10^{-4}$ bar) aktiviert. Zur Einstellung der Partialdrücke der einzelnen Komponenten wurde der leere Festbettadsorber vor der eigentlichen Messung mit Quarzsand der gleichen Korngröße wie das Adsorbens befüllt. Mit Hilfe der Nadelventile N1 - N3 und des Durchflussmessers konnten die Volumenströme der jeweiligen Gase eingestellt werden. Bei Konstanz der Volumenströme wurde der Quarzsand entfernt, die Absperrventile A1 und A2 geschlossen und der die gesamte Strömungsapparatur während 15 min mit reinem Stickstoff gespült. Anschließend wurde das zu untersuchende Adsorbens in den Festbettadsorber eingefüllt und temperiert. Die Adsorptionsmessung wurde danach durch das zeitgleiche Öffnen der Ventile A1, A2 und A3 gestartet. Als Trägergas wurde bei allen Messungen Stickstoff verwendet. Die standardmäßigen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2 : Versuchsbedingungen und technische Daten des Adsorbers.

Länge des Festbettadsorbers	18 cm
Innerer Durchmesser des Festbettadsorbers	2 cm
Höhe der Adsorbensschüttung	ca. 2 - 6,5 cm
Trägergas	Stickstoff
Adsorptionstemperatur	-20 bis +60 °C
Gaseintrittskonzentration der Kohlenwasserstoffe	5 - 20 vol.-%
Gesamtvolumenstrom	40 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
Lineare Strömungsgeschwindigkeit im Leerrohr	0,2 - 0,4 cm s^{-1}

In regelmäßigen Zeitintervallen wurden am Ausgang des Adsorbers Gasproben entnommen und auf die Zusammensetzung hin untersucht. Die Messung wurde solange durchgeführt, bis die Adsorptionskapazität der Schüttung erschöpft war und die einzelnen Komponenten des aus dem Adsorber austretenden Gasgemisches zum Zeitpunkt t_f die gleichen Partialdrücke p_f aufwiesen wie die Komponenten des eintretenden Gasgemisches.

3.3.9.3 Analyse der Gasgemische

Das aus dem Festbettadsorber austretende Gasgemisch wurde mittels On-line-Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Hierzu wurden mit Hilfe eines Sechswegenventils Proben aus dem austretenden Gasstrom in den Einlassteil des Gaschromatographen (HP6890 Series, Fa. Hewlett Packard) eingeschleust. Der Säulenvordruck und die Ofentemperatur wurden an das jeweilige Alkan/Alken-Gemisch angepasst. Die gaschromatographischen Bedingungen sind in Tabelle 3.3 und die Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Eine höhere Auflösung der Durchbruchskurven wurde dadurch erreicht, dass zusätzliche Proben auf die Säule gegeben wurden bevor die zuvor eingeschleusten Proben die Säule verlassen hatten. Bei den C₂-Gemischen wurden jeweils zwei, bei den C₃-Gemischen drei und bei den C₄-Gemischen vier Proben zeitlich versetzt nacheinander auf die Säule aufgebracht.

Tabelle 3.3: Gaschromatographische Bedingungen zur Auftrennung der Alkan/Alken-Gemische.

Probenvolumen	500 µl
Injektortemperatur	150 °C
Trärgas	Wasserstoff
Volumenstrom	20 cm ³ min ⁻¹
Trennsäule	ShinCarbon ST 100/120 (Länge: 1 m, Innendurchmesser: 1,0 mm)
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	230 °C
Ofentemperatur	Ethan/Ethen: 220 °C isotherm
	Propan/Propen: 250 °C isotherm
	<i>n</i> -Butan/1-Buten: 250 °C isotherm
Säulenvordruck (Überdruck)	Ethan/Ethen: 2,2 bar
	Propan/Propen: 2,3 bar
	<i>n</i> -Butan/1-Buten: 3,1 bar

Tabelle 3.4: Retentionszeiten der eingesetzten Alkane und Alkene.

Substanz	Retentionszeit / min
Ethan	2,54
Ethen	2,08
Propan	6,20
Propen	5,41
<i>n</i> -Butan	18,50
1-Buten	16,47

3.3.9.4 Auswertung der Messungen zur Adsorption im kontinuierlich betriebenen Festbettadsorber

Nach jedem Versuch wurde die Adsorbensbeladung unter der Annahme, dass der Volumenstrom \dot{V} während der gesamten Adsorptionsdauer konstant war, berechnet. Der relative Druck p_i/p_{i_0} einer Komponente i kann aus der entsprechenden Fläche F_i des mit dem FID erhaltenen Signals nach Gleichung 3-5 berechnet werden:

$$\frac{p_i}{p_{i_0}} = \frac{F_i}{F_{i_0}} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

wobei F_{i_0} die Fläche des Signals der jeweiligen Komponente am Adsorbereingang ist. Die Auftragung der relativen Drücke gegen die Versuchsdauer liefert die Durchbruchskurve. Durch Integration der Durchbruchskurven kann die Adsorptionskapazität berechnet werden. Die adsorbierte Stoffmenge q berechnet sich mit Hilfe des Volumenstroms \dot{V} und der Partialdrücke $p(t)$ und p_f nach:

$$q = \dot{V} \int_0^t (p_f - p(t)) dt \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten wurde zwischen Breakthrough Capacity (BTC), welche der Beladung zum Zeitpunkt des Durchbruchs entspricht und Dynamic Adsorption Capacity (DAC), welche die adsorbierte Stoffmenge im stationären Zustand darstellt, unterschieden (s. Abbildung 3.4) [152].

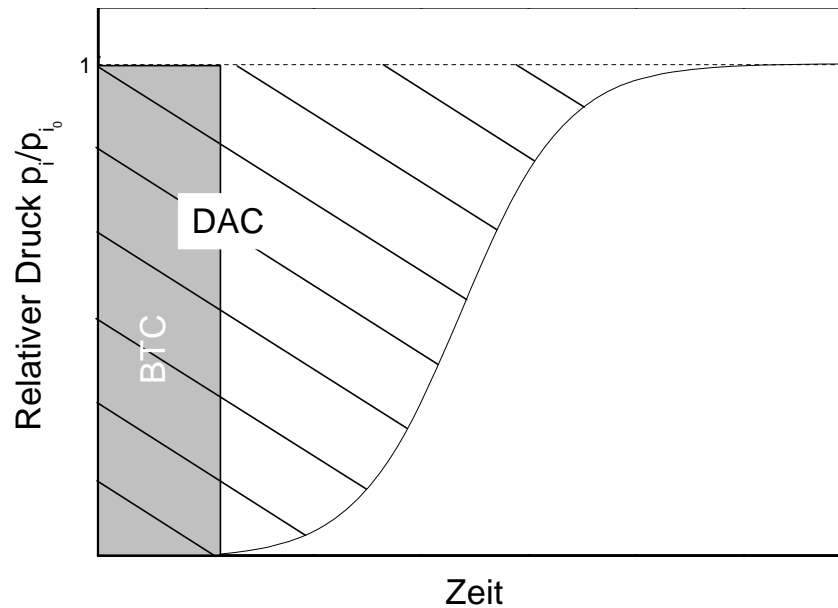


Abbildung 3.4.: Bestimmung der Breakthrough Capacity (BTC) und Dynamic Adsorption Capacity (DAC) aus der Durchbruchskurve bei einer Einkomponenten-Adsorption.

Bei Kenntnis der Stoffmengenanteile y_i bzw. x_i in der Gas- bzw. in der Adsorbatphase lässt sich der Trennfaktor $\alpha_{i,j}$ berechnen:

$$\alpha_{i,j} = \frac{x_i / x_j}{y_i / y_j} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

3.4 Desorption

3.4.1 Kontinuierlich durchströmtes Festbett

Mit der gleichen Versuchsanordnung, mit der die Durchbruchskurven aufgenommen wurden, wurde auch die Desorption untersucht. Hierzu wurden die Ventile A1 und A2 nach dem Durchbruch geschlossen, so dass nur Stickstoff durch den Adsorber strömte. Die Konzentrationen der aus dem Festbettadsorber austretenden Kohlenwasserstoffe wurden kontinuierlich mittels on-line-Gaschromatographie bestimmt.

3.4.2 Thermogravimetrie / Massenspektrometrie

Neben der Desorption im kontinuierlich durchströmten Festbett wurden auch Versuche zur Desorption der Kohlenwasserstoffe mittels massenspektrometrischer Analyse durchgeführt. Für die temperaturprogrammierte Desorption wurde ein SETARAM-Setsys-16/MS-System mit angeschlossener Massenspektrometrie verwendet.

Zur Messung wurde das zu untersuchende Adsorbens in der Strömungsapparatur mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen gesättigt und anschließend zügig, d.h. mit möglichst wenig Luftkontakt, in das Probengefäß der Thermogravimetrie gefüllt. Als Desorptionsgas diente Stickstoff. Die erste Messmethode bestand aus einer vierstündigen isothermen Fahrweise bei 20 °C mit anschließender Temperaturerhöhung auf 200 °C mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹. Die zweite Messmethode beinhaltete eine Temperaturrampe von 20 °C auf 200 °C mit einer Heizrate von 2 °C min⁻¹, gefolgt von einer Kühlung auf 20 °C.

Die Auswertung der massenspektrometrischen Messungen erfolgte mit Hilfe von charakteristischen Massenpeaks der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Die auf die Anfangsintensitäten normierten Signalintensitäten wurden gegen die Zeit aufgetragen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der verwendeten Adsorbentien

4.1.1 Charakterisierung der Zeolithe und Aktivkohle

4.1.1.1 Kristallinität und Phasenreinheit

Die Synthese von ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 40 und ∞ erfolgte wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Die in Abbildung 4.1 dargestellten Röntgen-Pulverdiffraktogramme der beiden Materialien zeigen die für die Struktur charakteristischen Beugungsreflexe. Mit Veränderung des Aluminiumgehalts lassen sich keine signifikanten Veränderungen der Beugungsreflexe beobachten. Die Peakpositionen und relativen Intensitäten für die beiden Materialien sind nahezu identisch.

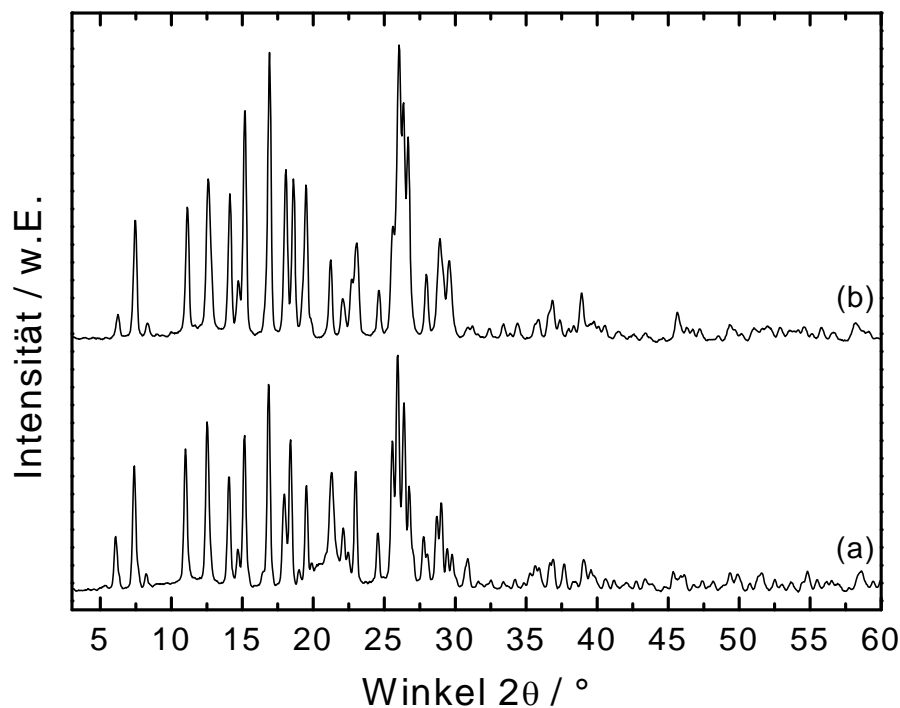


Abbildung 4.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-58 mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten: $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$ (a), $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$ (b).

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ZK-5 (s. Abbildung 4.2) belegt ebenfalls die gute Kristallinität und Phasenreinheit des synthetisierten Materials.

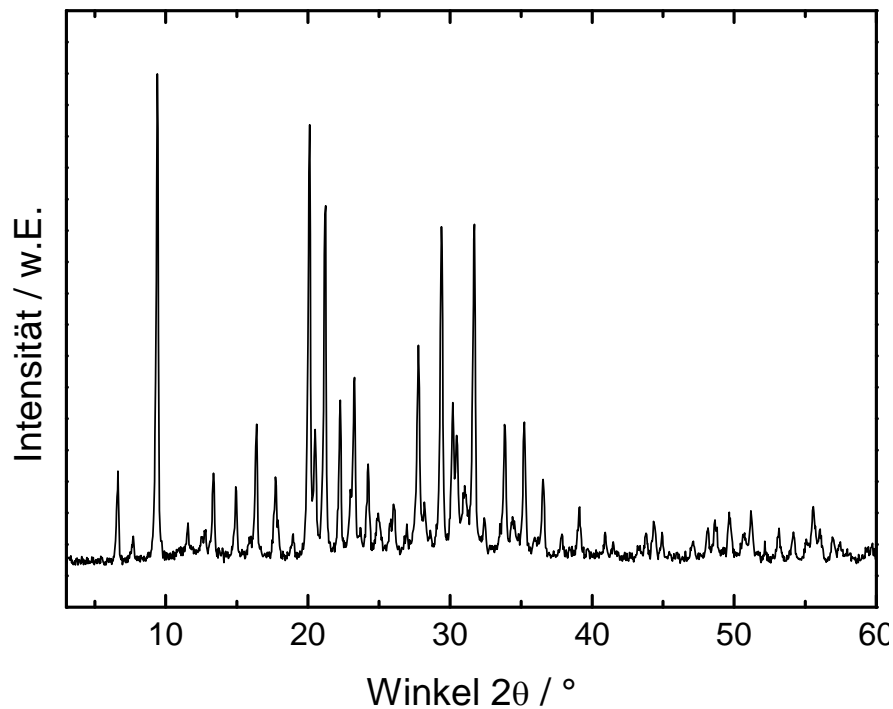


Abbildung 4.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Zeolith ZK-5.

Die Charakterisierung der Aktivkohle mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie lieferte keine Hinweise auf eine kristalline Struktur dieses Materials.

4.1.1.2 Chemische Analyse

Die Ergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Erwartet wurde ein Si:Al-Verhältnis von 35 für ZSM-58 und von 2,2 für ZK-5. Die gemessenen Werte weichen teilweise von den erwarteten ab. Bei dem Zeolith ZK-5 wurde das Silicium aus dem Synthesegel nicht vollständig in die Kristallstruktur eingebaut, was darauf hindeutet, dass ein gewisser Teil des Siliciums in der Mutterlauge verblieben sein muss.

Tabelle 4.1.: $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse in den Synthesegelen und in den kristallinen Produkten.

Zeolith	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (im Gel)	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (gemessen)
ZSM-58	35	40
ZK-5	2,2	1,4

4.1.1.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

In der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der aluminiumhaltigen Form von Zeolith ZSM-58 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$) ist die kugelförmige Gestalt der Kristallite mit einem Durchmesser von ca. 0,3 bis 3 μm zu erkennen. Die aluminiumfreie Form von ZSM-58 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$) kristallisiert als prismatische Plättchen mit einem Durchmesser von ca. 10 bis 40 μm und einer Dicke um 5 bis 15 μm (s. Abbildung 4.3). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass sich bei der Synthese von ZK-5 würfelförmige Kristallite ausbilden mit einer Größe um 2 μm . Die Aktivkohle liegt wie zu erwarten als polymorphes Material vor (s. Abbildung 4.4).

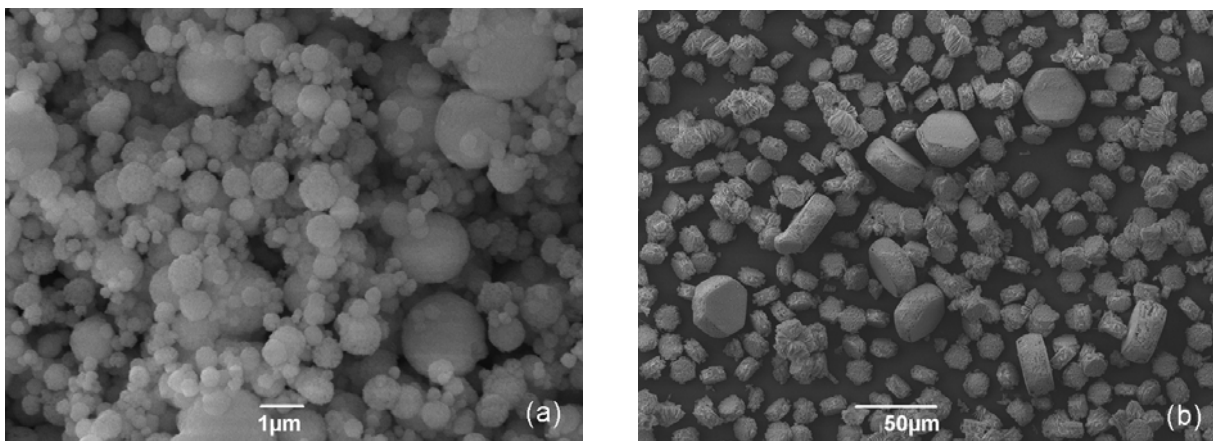


Abbildung 4.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von ZSM-58 mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten: $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$ (a), $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$ (b).

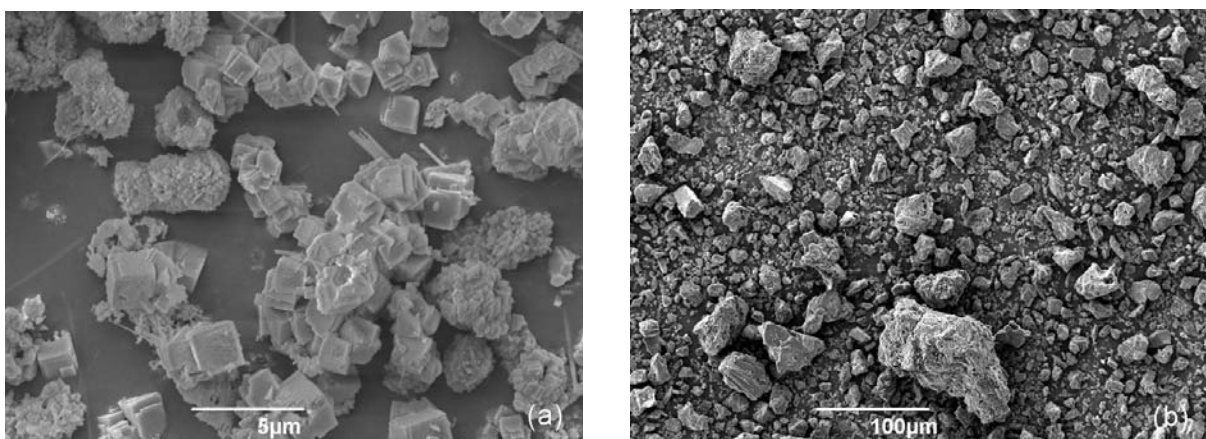


Abbildung 4.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von ZK-5 (a) und von Aktivkohle (b).

4.1.1.4 Stickstoffadsorption

Abbildung 4.5 zeigt die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei 77 K für Zeolith ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$ und $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$ sowie für ZK-5. Es handelt sich bei allen Proben um für mikroporöse Materialien typische Typ I-Isothermen. Auffallend ist bei ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$ der Anstieg der Isotherme bei hohen relativen Drücken $p_{\text{N}_2}/p_{\text{N}_2,0} > 0,85$, der wahrscheinlich auf die Entstehung von mehreren Adsorptionsschichten auf der äußeren Oberfläche und durch Kapillarkondensation in den Zwischenhohlräumen der relativ kleineren Zeolithkristallite im Vergleich zu ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$ zurückzuführen ist.

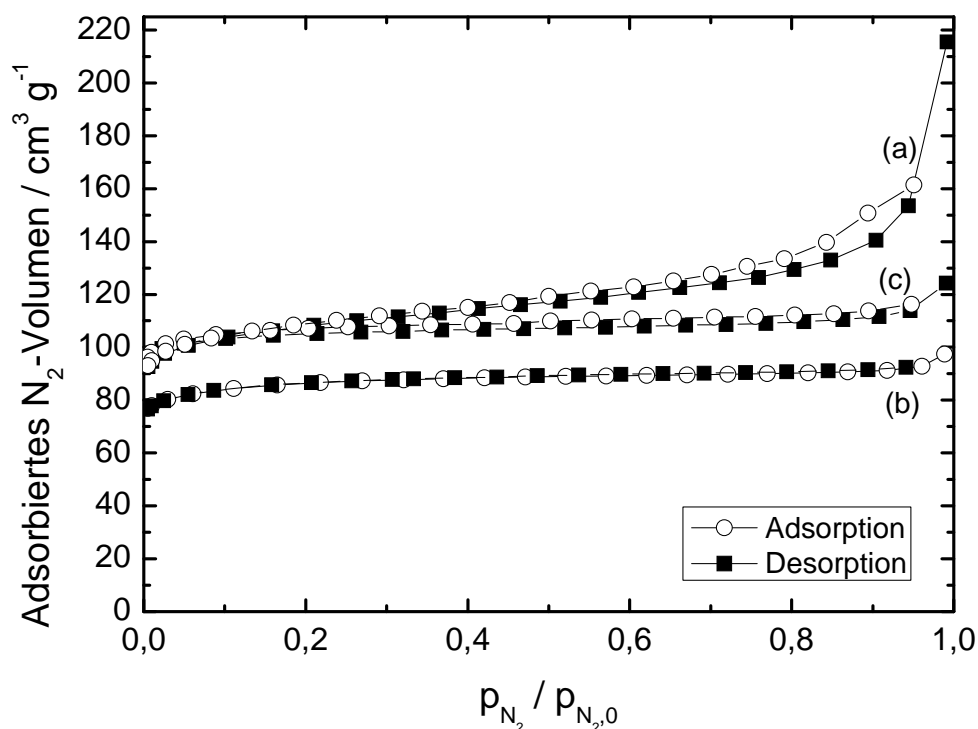


Abbildung 4.5: Stickstoffadsorptions bzw. -desorptionsisothermen für Zeolith ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$ (a), ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$ (b) und ZK-5 (c).

Die Stickstoff-Adsorption an Aktivkohle ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Nach Erreichen eines Zwischenplateaus tritt eine mehrschichtige Adsorption auf, die bei höheren relativen Drücken schließlich in Kapillarkondensation übergeht. Dies entspricht dem typischen Verlauf einer Typ II-Isothermen. Am Wendepunkt B der Adsorptionskurve ist die Bildung der Monoschicht abgeschlossen und geht über zur mehrschichtigen Adsorption. Aus der Porenradienverteilung (ermittelt nach der DFT-Methode) der Probe (kleines Bild in Abbildung 4.6) ist ersichtlich, dass die untersuchte Aktivkohle vor allem Mikroporen besitzt mit einem Maximum der Porenradienverteilung bei 1,2 nm. Weitere, aber deutlich kleinere relative

Maxima, treten bei 2,0, 2,4 und 3,4 nm auf. Daneben besitzt das Material ab 6,0 nm auch eine relativ breite Porenradienverteilung für Poren im mesoporösen Bereich.

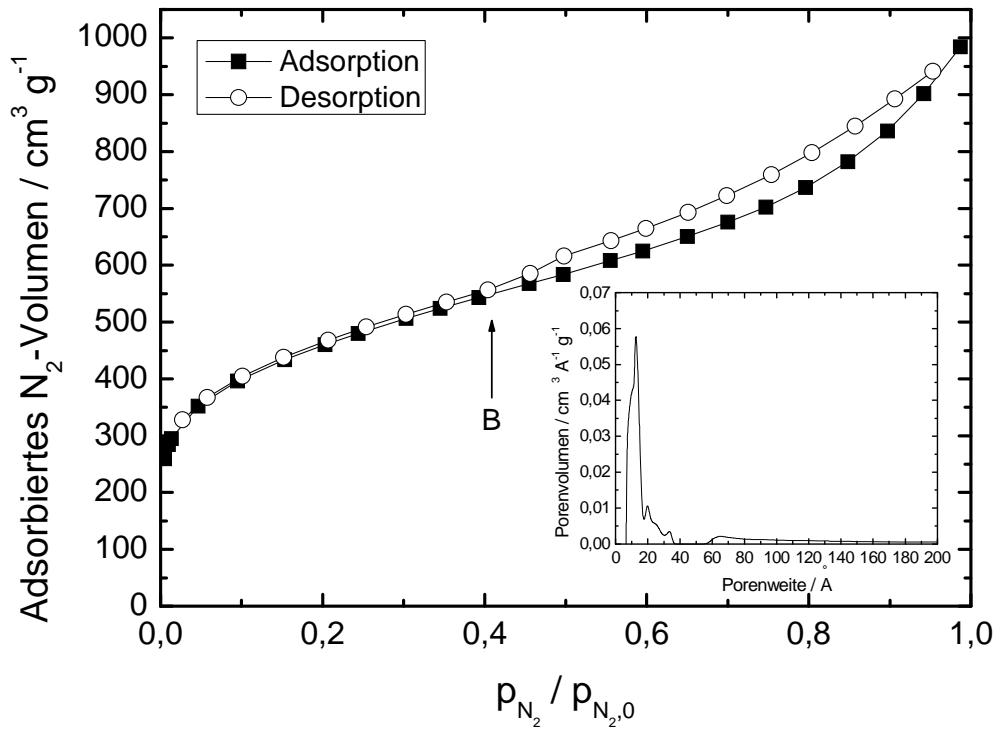


Abbildung 4.6: Stickstoffadsorptions bzw. -desorptionsisothermen von Aktivkohle. Die kleine Abbildung zeigt die Porenradienverteilung des Materials.

In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der Stickstoff-Adsorption bei 77 K zusammengefasst. Die Oberflächen nach BET der untersuchten Zeolithe liegen im Bereich von 340 bis 426 m² g⁻¹. Die spezifischen Mikroporenvolumina ($p_{N_2}/p_{N_{2,0}} < 0,01$) liegen im Bereich von 0,13 bis 0,15 cm³ g⁻¹. Die Aktivkohle besitzt mit 1636 m² g⁻¹ erwartungsgemäß eine höhere spezifische BET-Oberfläche als die untersuchten Zeolithe.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Stickstoff-Adsorption bei 77 K für die hergestellten Zeolithe und für die kommerzielle Aktivkohle.

Adsorbens	$A_{\text{BET}} /$ m ² g ⁻¹	$A_{\text{Langmuir}} /$ m ² g ⁻¹	$V_P /$ cm ³ g ⁻¹
ZSM-58 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$)	340	399	0,13
ZSM-58 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$)	417	604	0,15
ZK-5	426	485	0,15
Aktivkohle	1636	-	1,29

4.1.2 Charakterisierung der metallorganischen Koordinationspolymeren

4.1.2.1 Kristallinität und Phasenreinheit

Zur Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Synthesemethoden und der anschließenden Aufarbeitung mittels Soxhlet-Extraktion auf die Eigenschaften von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ wurde das Material, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, unter solvothermalen Bedingungen in Wasser/Ethanol bei 110 °C ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -1), unter solvothermalen Bedingungen in DMF/Wasser/Ethanol bei 90 °C ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -2), sowie bei Atmosphärendruck unter Rückfluss hergestellt ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -3) und anschließend mit Methanol soxhletiert.

Zur Überprüfung der Kristallinität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die in Abbildung 4.7 dargestellten Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigen die für $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ typischen Reflexe.

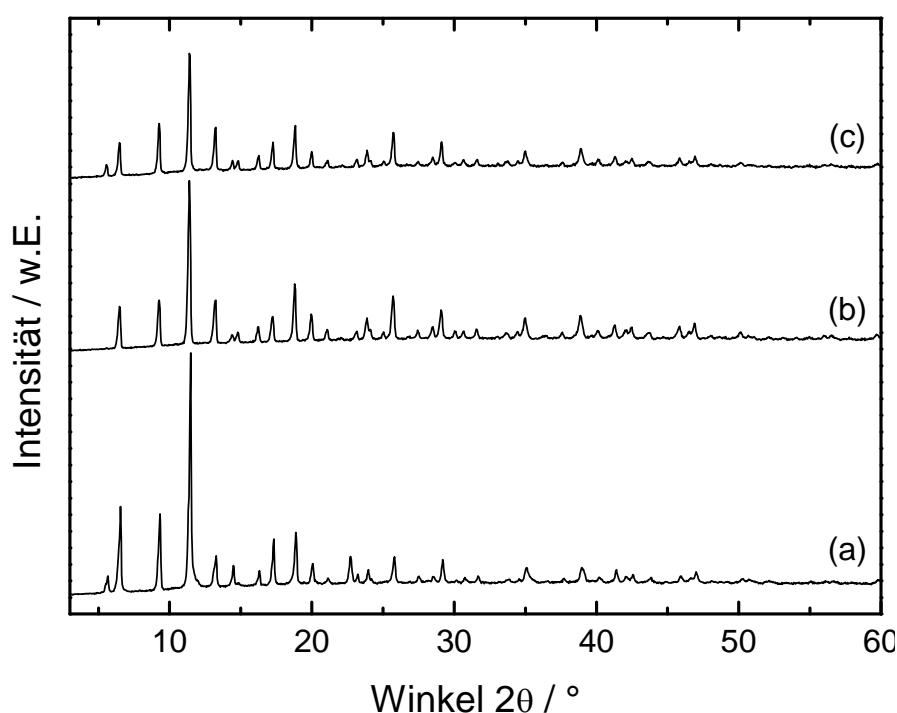


Abbildung 4.7: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -1 (a), $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -2 (b) und $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -3 (c).

Die Positionen und relativen Intensitäten der Beugungsreflexe stimmen sehr gut mit publizierten Daten überein und belegen die gute Kristallinität und Phasenreinheit der hergestellten Proben. Die nach den drei unterschiedlichen Synthesemethoden hergestellten Materialien weisen alle für das Material charakteristischen Signale auf, es zeigen sich somit

keine mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie detektierbaren strukturellen Unterschiede. Die Intensität des Beugungsreflexes bei einem Winkel von $2\theta = 5,6^\circ$ ist abhängig von der gewählten Synthesemethode. Dieser Effekt ist in zahlreichen veröffentlichten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen zu beobachten und vermutlich auf die Anwesenheit von Gastmolekülen, in diesem Fall Wasser bzw. Ethanol, in den Poren zurückzuführen [108, 116, 129]. In Abhängigkeit von der Anzahl der Gastmoleküle im Porensystem kann bei metallorganischen Koordinationspolymeren die Intensität der Beugungsreflexe variieren [153]. Verunreinigungen mit CuO ($2\theta = 35,5^\circ$ und $38,7^\circ$) und Cu₂O ($2\theta = 36,4^\circ$ und $44,5^\circ$), deren Bildung bei höheren Reaktionstemperaturen begünstigt wird, sind in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen nicht zu sehen [154].

In Abbildung 4.8 sind exemplarisch die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Cu₃(btc)₂, dessen Synthese bei atmosphärischen Bedingungen unter Rückfluss in Ethanol als Lösungsmittel erfolgte, vor (*as*) und nach (*sox*) dem Soxhletieren mit Methanol dargestellt. Die beiden Röntgen-Pulverdiffraktogramme sind praktisch identisch. Die Aufarbeitung mittels Soxhlet-Extraktion bewirkt offenbar keine Veränderung der Kristallstruktur.

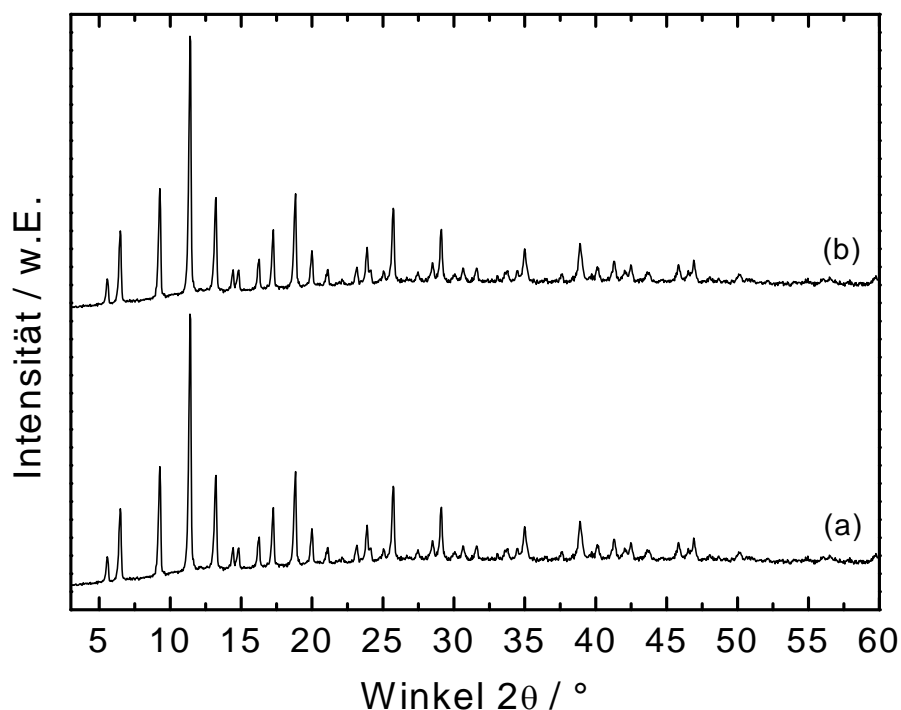


Abbildung 4.8: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Cu₃(btc)₂-3*as* (a) und Cu₃(btc)₂-3*sox* (b).

Die Synthese der metallorganischen Koordinationspolymeren Cu₂(*m*-bdc)₂, Cu₂(bdc)₂(dabco), Cu₂(bdc)₂(bpy), Zn₂(bdc)₂(bpy) und der aluminiumhaltigen Materialien MIL-53 und MIL-96

erfolgte wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Zur Charakterisierung der hergestellten Materialien wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen.

In Abbildung 4.9 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ dargestellt. Aufgrund der isostrukturellen Gerüste besitzen beide Materialien sehr ähnliche Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Das kupferhaltige Material zeigt im Vergleich zum $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ teilweise schwächere Beugungsreflexe, was auf unterschiedliche Größen der Kristallite der beiden Adsorbentien und teilweise auf die Beladung mit Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen ist [155]. Ebenso kann aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten eine minimale Verschiebung der Beugungsreflexe beobachtet werden.

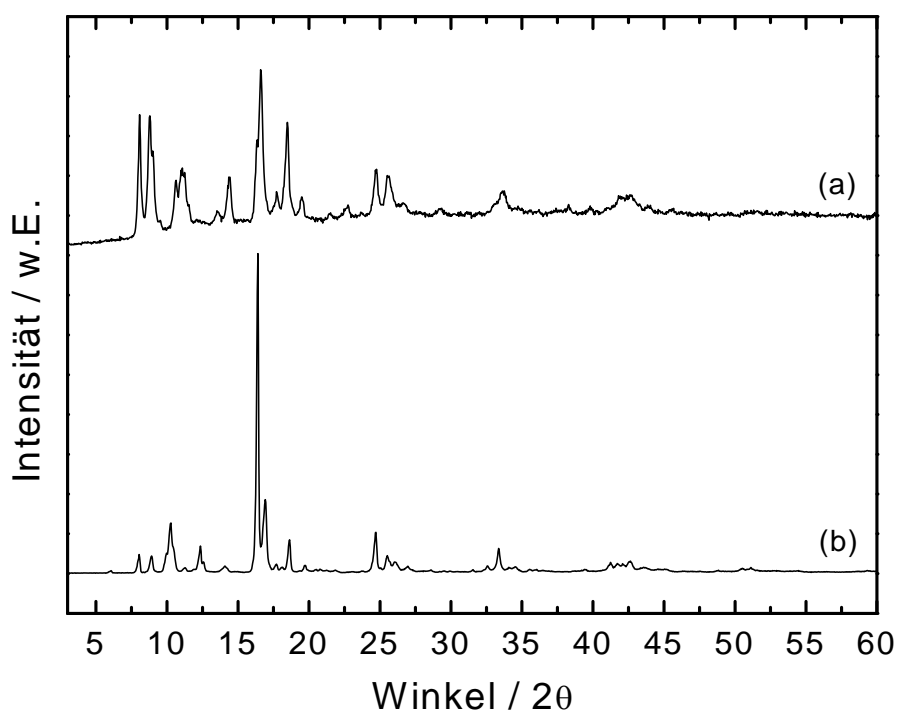


Abbildung 4.9: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (a), und $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (b).

$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ besitzt die gleiche kubische Grundstruktur wie $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$, besitzt aber im Gegensatz zu beiden letzteren kein interpenetriertes Gerüst [104]. Der Abstand zwischen den beiden koordinierenden Stickstoffatomen ist beim 4,4'-Bipyridin-Liganden länger als im 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan-Liganden, was die Bildung eines größeren Hohlraums ermöglicht. Bei $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ sind die Hohlräume des Porensystems so groß, dass in diesem ein zweites isostrukturelles Gerüst

gebildet wird, welches das erste durchdringt [131]. Das in Abbildung 4.10 dargestellte Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ belegt eine hohe Kristallinität und Phasenreinheit.

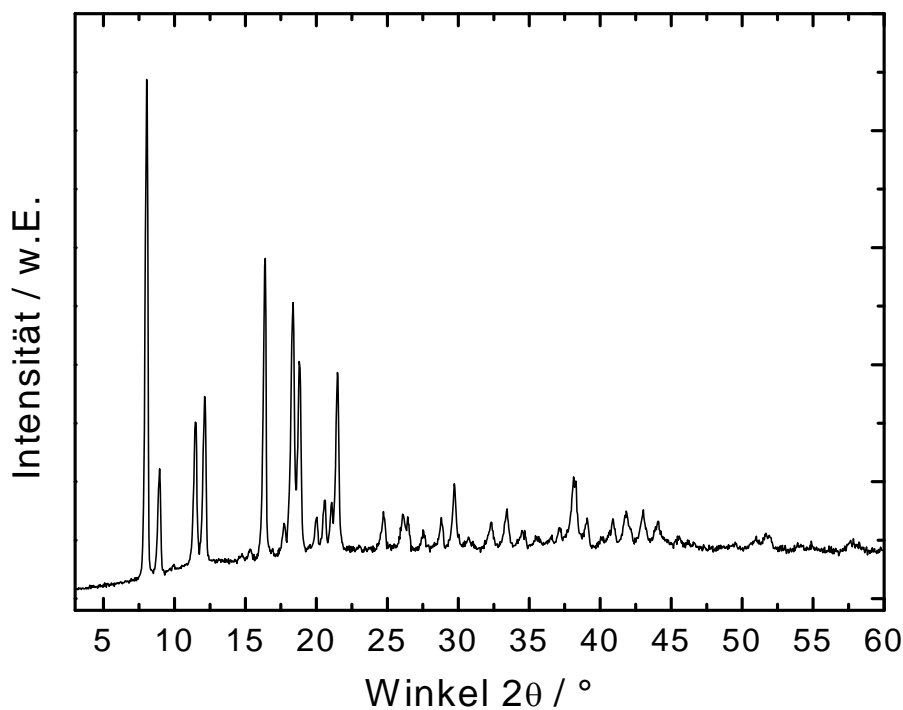


Abbildung 4.10: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$.

Abbildung 4.11 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme des bei hydrothermalen sowie bei atmosphärischen Bedingungen synthetisierten aluminiumhaltigen metallorganischen Koordinationspolymeren MIL-53 vor und nach der Calcinierung. Auffallend sind die unterschiedlichen Peakpositionen sowie die unterschiedlichen Intensitäten der Beugungsreflexe. Dies kann auf den von *Férey et al.* beschriebenen „Atmungseffekt“ des Materials zurückzuführen (s. Kapitel 2.2.3.9). Die Kanäle von uncalciniertem MIL-53_{as} (Diffraktogramm (a) in Abbildung) sind von Terephthalsäuremolekülen belegt. Durch das Calcinieren werden diese entfernt und es entsteht der sogenannte MIL-53_{ht}. Durch reversible Adsorption von Wasser (z.B. aus der feuchten Umgebungsluft) entsteht schließlich die dritte Modifikation, MIL-53_{lt} (Diffraktogramm (b) in Abbildung 4.11). Alle drei Modifikationen weisen somit unterschiedliche Röntgen-Pulverdiffraktogramme auf. Der nach einer von BASF-Mitarbeitern Synthesevorschrift bei atmosphärischen Bedingungen hergestellte MIL-53-*atm* (Diffraktogramm (c) in Abbildung 4.11) zeigt im Vergleich zur hydrothermalen Synthese eine Verbreiterung der Beugungsreflexe, was weniger auf den Verlust der

Kristallinität sondern viel mehr auf die Bildung sehr kleiner Kristalle zurückzuführen ist (s. rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Abbildung 4.19) [146].

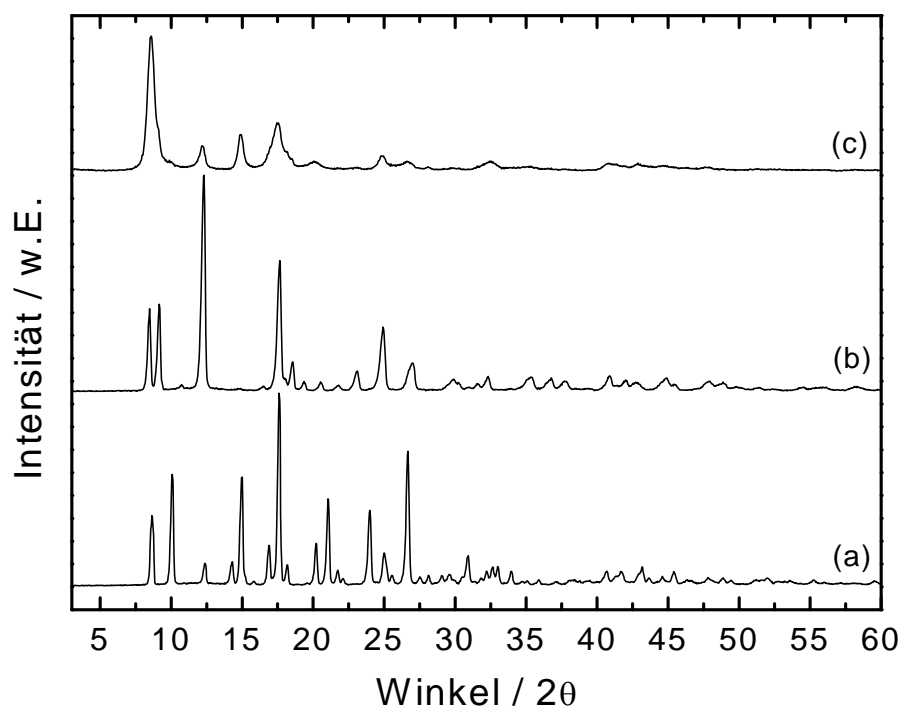


Abbildung 4.11: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von MIL-53: hydrothermale Synthese vor der Calcinierung (a), hydrothermale Synthese nach der Calcinierung (b), Synthese bei atmosphärischen Bedingungen nach Calcinierung (c).

Das bei atmosphärischem Druck unter Rückfluss hergestellte Material zeigt im Vergleich zum hydrothermal hergestellten Material einen zusätzlichen Peak bei einem Winkel von $2\theta = 14,9^\circ$. Hydrothermal und atmosphärisch hergestellte Materialien besitzen somit nicht exakt die gleichen Strukturen, was sich im späteren Verlauf der Arbeit bei den Adsorptionsmessungen bestätigen wird.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der metallorganischen Koordinationspolymeren MIL-96 und $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ belegen deren gute Kristallinität und Phasenreinheit (s. Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13).

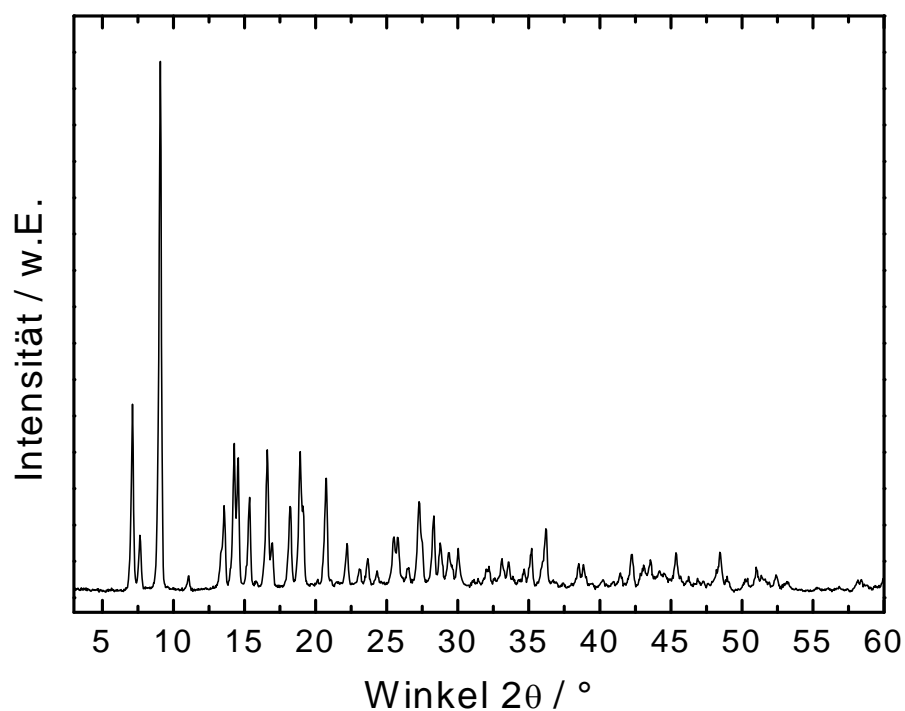
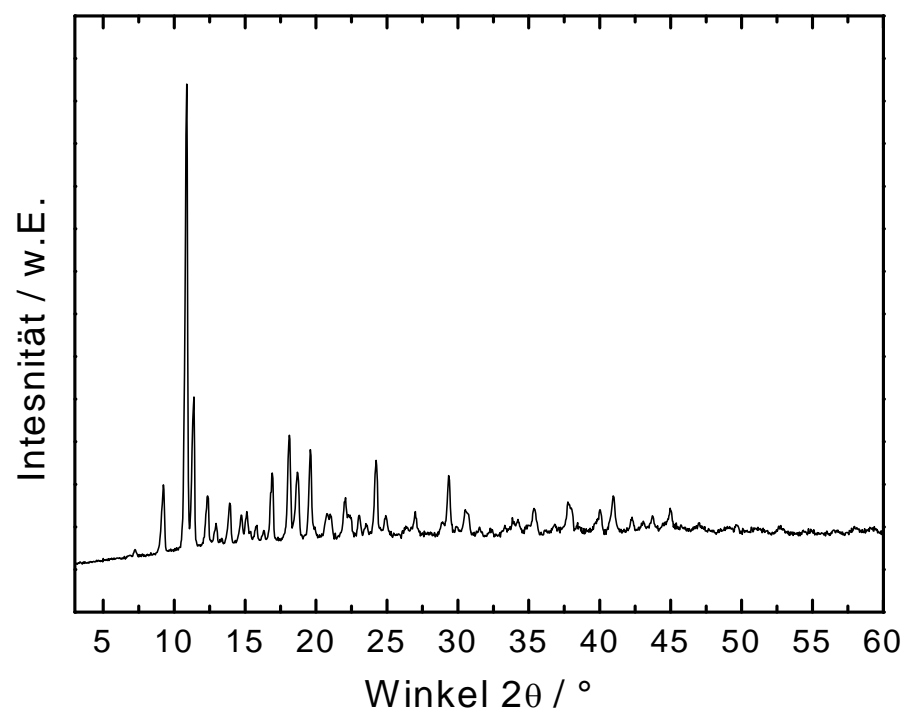


Abbildung 4.12: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von MIL-96.

Abbildung 4.13: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Cu₂(*m*-bdc)₂.

4.1.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Die Form und Größe der Kristallite der hergestellten metallorganischen Materialien sind aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in den Abbildungen 4.14 bis 4.20 ersichtlich.

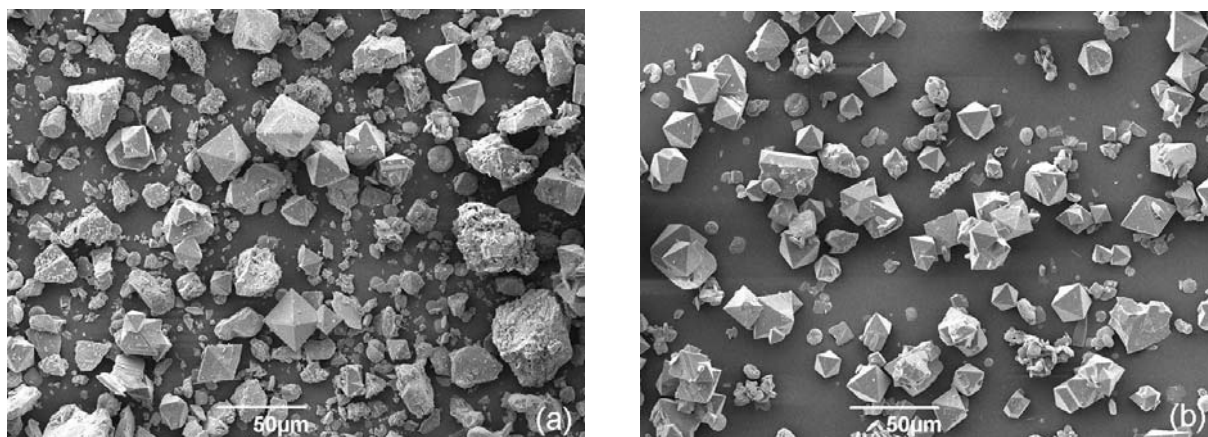


Abbildung 4.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ synthetisiert bei solvothermalen Bedingungen in Wasser/Ethanol bei 110 °C vor (a) und nach (b) Soxhlet-Extraktion.

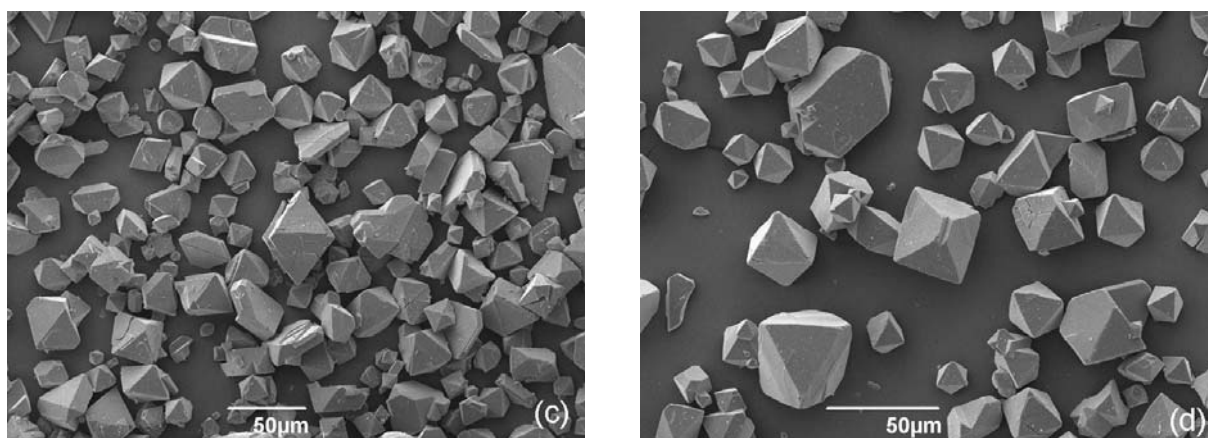


Abbildung 4.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ synthetisiert bei solvothermalen Bedingungen in DMF/Wasser/Ethanol bei 90 °C vor (a) und nach (b) der Soxhlet-Extraktion.

Bei $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ zeigt sich, dass solvothermale Bedingungen im Vergleich zu atmosphärischen Bedingungen das Kristallwachstum stärker fördern. Wird die Synthese unter solvothermalen Bedingungen (s. Abbildung 4.15) durchgeführt, so entstehen oktaedrische Kristalle mit einer relativ breiten Partikelgrößen-Verteilung von ca. 5 µm bis 50 µm. Das bei atmosphärischen Bedingungen hergestellte $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ hingegen bringt kleinere, unregelmäßig geformte Partikel

hervor (s. Abbildung 4.16). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des bei atmosphärischen Bedingungen hergestellten Materials zeigen scheinbar weniger kristalline Partikel als diejenigen des solvothermal hergestellten Materials. Aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen ist jedoch ersichtlich, dass die Kristallinität des Adsorbens scheinbar nicht beschädigt ist (vgl. Kapitel 4.1.2.1). Die Mehrheit der Partikel dieser Probe liegt in einem Größenbereich von ca. 1 μm bis 5 μm und ist damit deutlich kleiner als diejenige der solvothermal synthetisierten Materialien. Das Rühren bei dieser Synthesemethode verhindert allerdings die Bildung von großen und einheitlich geformten Kristalliten. Dieser Effekt wird ebenfalls in der Literatur beschrieben [108]. Für technische Zwecke sind kleinere Partikel vorteilhafter, da sie im Vergleich zu größeren Kristallen eine evtl. auftretende Diffusionslimitierung vermindern bzw. vermeiden.

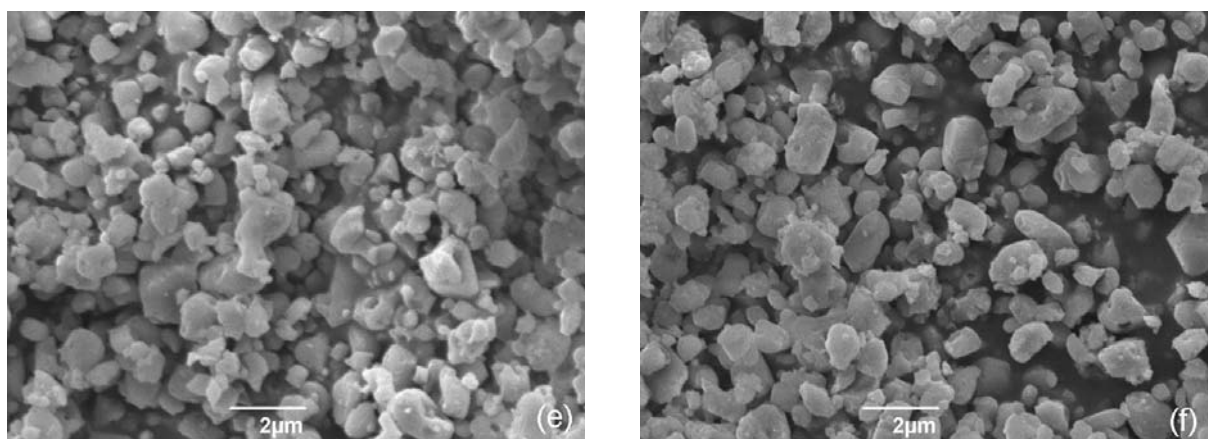


Abbildung 4.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ synthetisiert bei atmosphärischen Bedingungen in Ethanol unter Rückfluss vor (a) und nach (b) Soxhlet-Extraktion.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von den isostrukturellen Materialien $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ zeigt für beide Proben ähnliche Morphologien (s. Abbildung 4.17). Die Kristallite in beiden Syntheseprodukten sind würfelförmig, wobei die Mehrheit der Kristallite beider Adsorbentien in einer Größe von ca. 5 bis 50 μm vorliegt.

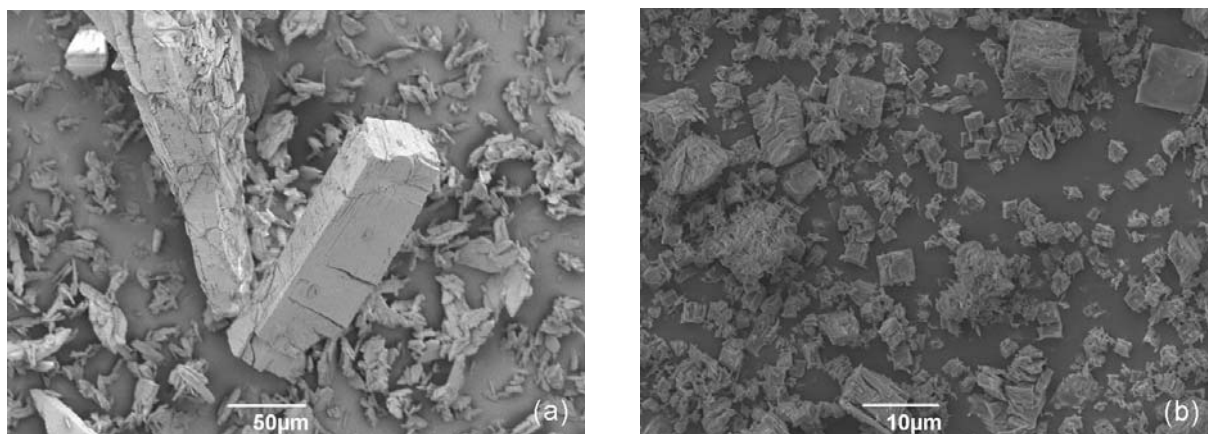


Abbildung 4.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (a) und von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (b).

Wie zu erwarten, besitzt die Morphologie von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ eine starke Ähnlichkeit zu derjenigen von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (s. Abbildung 4.18 (a)). Es zeigen sich quaderähnliche Kristallite mit einer Größe von ca. 1 bis 5 µm und liegen in der gleichen Größenordnung wie $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ zeigen plättchenförmige Kristallite mit einer Größe von ca. 5 bis 150 µm (s. Abbildung 4.18 (b)).

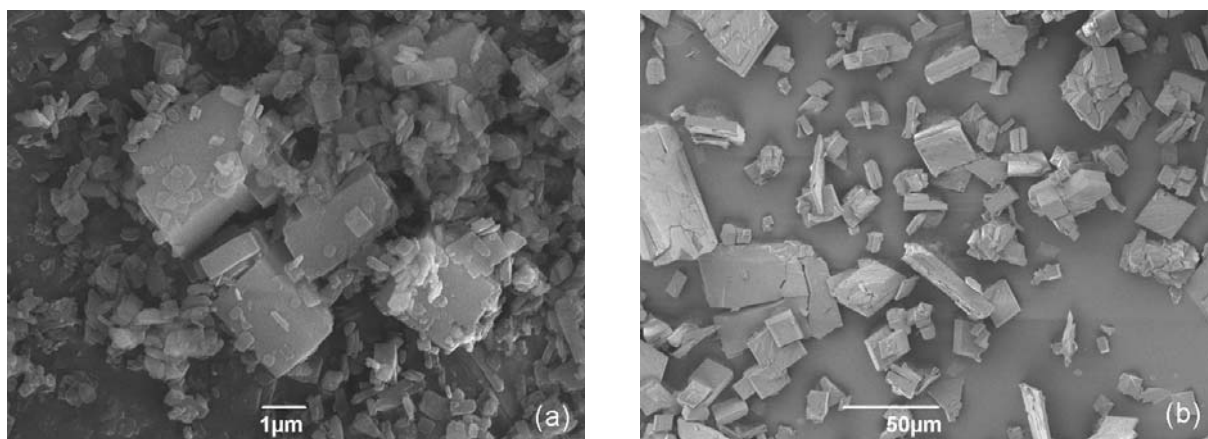


Abbildung 4.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (a) und von $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ (b).

Sowohl der bei hydrothermalen Bedingungen als auch der bei atmosphärischen Bedingungen hergestellte MIL-53-*atm* zeigt Kristallite mit unterschiedlichen Formen und Größen von ca. 1 bis 20 µm hervor. (s. Abbildung 4.19).

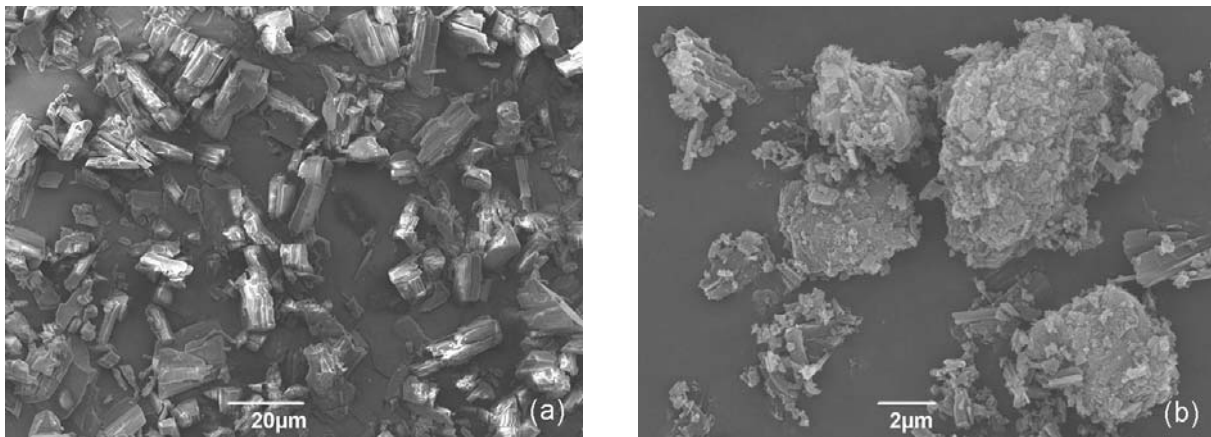


Abbildung 4.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MIL-53: hydrothermale Synthese (a), atmosphärische Synthese (b).

Auf den rasterelektronmikroskopischen Aufnahmen von MIL-96 (s. Abbildung 4.20) ist deutlich zu erkennen, dass das Material nadelförmig mit einer Größe von ca. 5 bis 30 μm vorliegt.

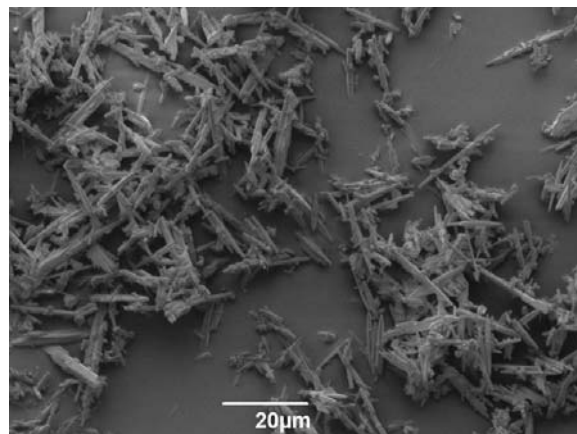


Abbildung 4.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von MIL-96.

4.1.2.3 Stickstoffadsorption

Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche und des spezifischen Porenvolumens wurden an den verschiedenen Materialien Adsorptions- und Desorptionsmessungen von Stickstoff bei 77 K durchgeführt. In Abbildung 4.21 sind die Adsorptions- und Desorptionsisothermen der nach unterschiedlichen Synthesemethoden hergestellten und mit Methanol soxhletierten $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -Proben dargestellt.

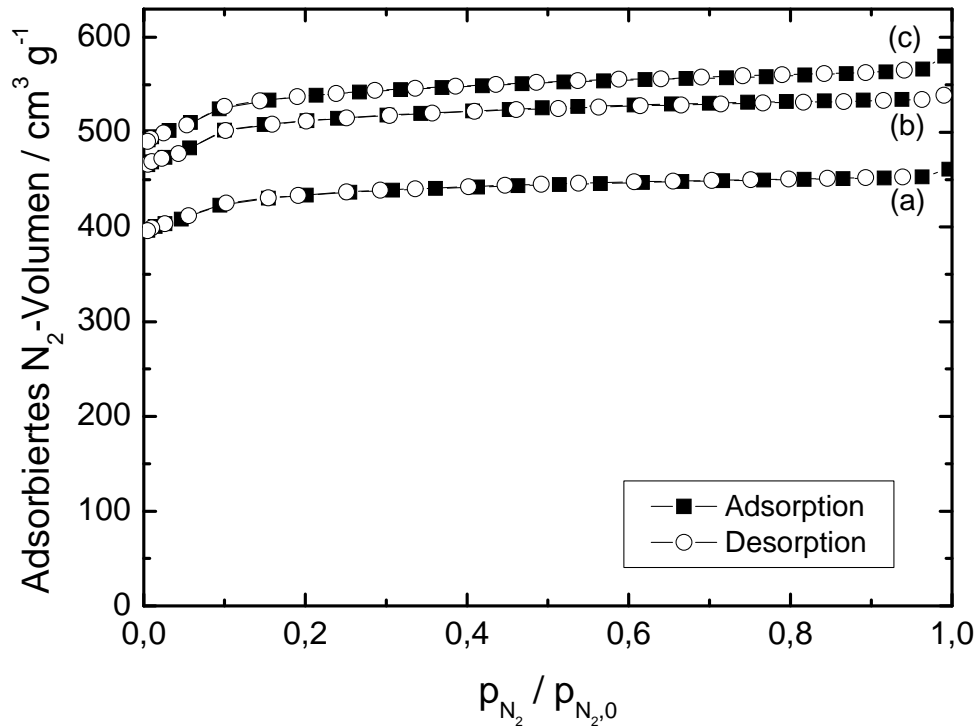


Abbildung 4.21: Stickstoffadsorptions bzw. -desorptionsisothermen von Cu₃(btc)₂-Isox (a), Cu₃(btc)₂-2sox (b) und Cu₃(btc)₂-3sox (c).

Nach der IUPAC-Klassifizierung entspricht der Kurvenverlauf der drei Cu₃(btc)₂-Proben der Typ I-Isothermen [50]. Bei kleinen relativen Drücken werden zunächst die Mikroporen gefüllt, bevor es zur Adsorption an der äußeren Oberfläche kommt. Bei allen drei untersuchten Proben waren Adsorption und Desorption deckungsgleich. Eine Hysterese, wie sie teilweise in der Literatur für dieses Material beschrieben und auf die Anwesenheit von interkristallinem mesoporösem Raum zurückgeführt wird, ist bei keiner der drei Proben zu beobachten [140]. Mit Hilfe der Auswertung von Adsorptionsisothermen lassen sich spezifische Oberfläche und spezifisches Porenvolumen ermitteln. Üblicherweise wird in der Literatur die spezifische Oberfläche nach dem BET-Modell angegeben, obwohl dieses Modell für mikroporöse Materialien nicht geeignet ist. In der Auswertung nach diesem Modell geht man von der Ausbildung einer Monoschicht im Druckbereich $p_{N_2}/p_{N_2,0}$ von 0,05 bis 0,3 bei mesoporösen Adsorbentien aus. Bei mikroporösen Adsorbentien findet diese aber bei deutlich niedrigeren Drücken, nämlich unterhalb von $p_{N_2}/p_{N_2,0} = 0,02$ statt. Wird das BET-Modell jedoch bei diesen Drücken angewandt, so liefert es auch gute Ergebnisse für die spezifische Oberfläche von mikroporösen Adsorbentien [156].

Eine Alternative zum BET-Modell bietet das Langmuir-Modell, obwohl die Rahmenbedingungen auch für dieses Modell bei mikroporösen Materialien nicht ganz

gegeben sind, da es auf der Annahme beruht, dass Chemisorption vorliegt. Zwecks Vergleichbarkeit werden an dieser Stelle die spezifischen Oberflächen nach beiden Modellen angegeben. Das Mikroporenvolumen wurde jeweils bei einem relativen Druck von 0,04 ermittelt.

In Tabelle 4.3 sind die Daten zu den porösen Eigenschaften von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ in Abhängigkeit von der Synthesemethode zusammengefasst. Die Materialien besitzen spezifische BET-Oberflächen von ca. 1700 bis 2150 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ und Langmuir-Oberflächen von ca. 1950 bis 2450 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Im Vergleich zu Literaturwerten von etwa 700 bis 1950 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ liegen diese Werte im oberen Bereich [145]. Es ist jedoch zu beachten, dass zur Bestimmung dieser Literaturwerte meistens relative Drücke im Bereich von 0,1 bis 0,3 ausgewählt wurden, dem typischen Druckbereich zur Charakterisierung mesoporöser Materialien. Die spezifischen Oberflächen nach dem Langmuir-Modell sind um ca. 200 bis 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ höher als beim BET-Modell. Die spezifischen Porenvolumina liegen im Bereich von 0,632 bis 0,789 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Stickstoff-Adsorption bei 77 K für $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -1, $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -2 und $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -3 vor und nach der Soxhlet-Extraktion mit Methanol.

Adsorbens	$A_{\text{BET}} /$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$A_{\text{Langmuir}} /$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P}} /$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -1 _{as}	1715	1976	0,632
$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -1 _{sox}	1718	1973	0,631
$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -2 _{as}	1986	2295	0,737
$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -2 _{sox}	2007	2330	0,739
$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -3 _{as}	1679	1958	0,624
$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -3 _{sox}	2137	2460	0,789

Betrachtet man die unterschiedlichen Synthesemethoden, so fällt auf, dass die Synthese bei solvothermalen Bedingungen mit Wasser/Ethanol als Lösungsmittel die kleinste spezifische Oberfläche liefert. Wird die solvothermale Synthese hingegen in einem Gemisch aus DMF/Wasser/Ethanol und bei etwas tieferen Temperaturen durchgeführt, so erhöht sich die spezifische Oberfläche um etwa 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Diese lässt sich noch um weitere ca. 100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ erhöhen, indem man atmosphärische Bedingungen und Ethanol als Lösungsmittel wählt. Die Soxhlet-Extraktion bewirkt bei $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -3 eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche um 27 % und eine Erhöhung des Porenvolumens von ca. 20 %. Bei $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -2 fällt die

Verbesserung der porösen Eigenschaften deutlich geringer aus, vermutlich weil das Material bereits nach der Synthese mit einer BET-Oberfläche von $2007 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hochporös vorliegt. Bei der Probe $\text{Cu}_3(\text{btc})_2\text{-I}$ lässt sich kein Einfluss der Soxhlet-Extraktion feststellen. Die Synthesemethode und anschließende Aufarbeitung üben somit einen gewissen Einfluss auf die porösen Eigenschaften von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ aus. Durch Soxhlet-Extraktion können neben Lösungsmittelmolekülen außerdem eventuell noch vorhandene, nicht in das Gerüst eingebaute btc-Reste aus den Poren entfernt werden.

Die Stickstoffadsorptions- und desorptionsisothermen von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$, $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ sind in Abbildung 4.22 dargestellt. $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ und $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ zeigen eine Typ I-Isotherme ohne Hysteresenbildung. Bei $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ tritt bei Drücken $p_{\text{N}_2}/p_{\text{N}_2,0} < 0,2$ eine Abweichung vom Typ I auf.: bei der Adsorptionskurve tritt ein für Typ I-Isothermen untypischer stufenförmiger Verlauf auf, außerdem verläuft die Desorption in dem gleichen Druckbereich oberhalb der Adsorption. Beide Effekte werden auch von *Chen et al.* beschrieben und sind auf die flexiblen Eigenschaften der Gerüststruktur bei den hier untersuchten Materialien zurückzuführen [113]. Ab einem gewissen Druck verschieben sich sowohl bei $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ als auch bei $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ die ineinander verschachtelten identischen Gerüste gegeneinander, so dass das für die Stickstoffmoleküle frei zugängliche Volumen vergrößert wird. Bei $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ tritt dieser Effekt bereits bei Drücken von $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2} < 0,001$ [131]. Die Umwandlung von nichtporöser zu poröser Struktur bei bestimmter Druckeinwirkung wird von *Kitaura et al.* für $\text{Cu}(\text{dhbc})_2(\text{bpy})$ beschrieben [89]. Bei 298 K adsorbiert das Material bis zu einem Druck von 50 bar nur minimale Mengen an Stickstoff. Wenn der Druck über diese 50 bar ansteigt wandelt sich die nichtporöse Phase in eine mikroporöse Phase um. Dieser Effekt wird auch als „gate-opening“ bezeichnet. Aufgrund des gleichen Strukturaufbaus besitzen $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ mit 662 bzw. $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sehr ähnliche spezifische Oberflächen. Die spezifische Oberfläche von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ ist mit $1579 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ wie zu erwarten etwa doppelt so hoch (vgl. Tabelle 4.4).

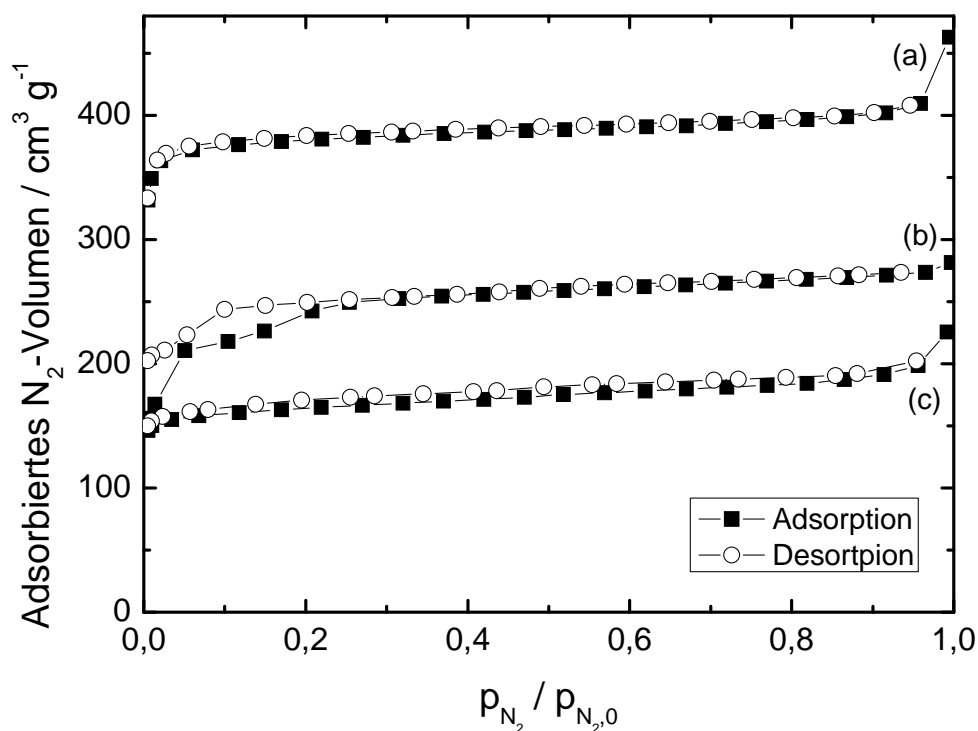


Abbildung 4.22: Stickstoffadsorptions bzw. -desorptionsisothermen von Cu₂(bdc)₂(dabco) (a), Zn₂(bdc)₂(bpy) (b) und Cu₂(bdc)₂(bpy) (c).

In Abbildung 4.23 ist die Stickstoffadsorption bei 77 K an Cu₂(*m*-bdc)₂ dargestellt. Sie zeigt eine Typ I-Isotherme, gekennzeichnet durch eine Plateau-Bildung bei niedrigem relativen Druck.

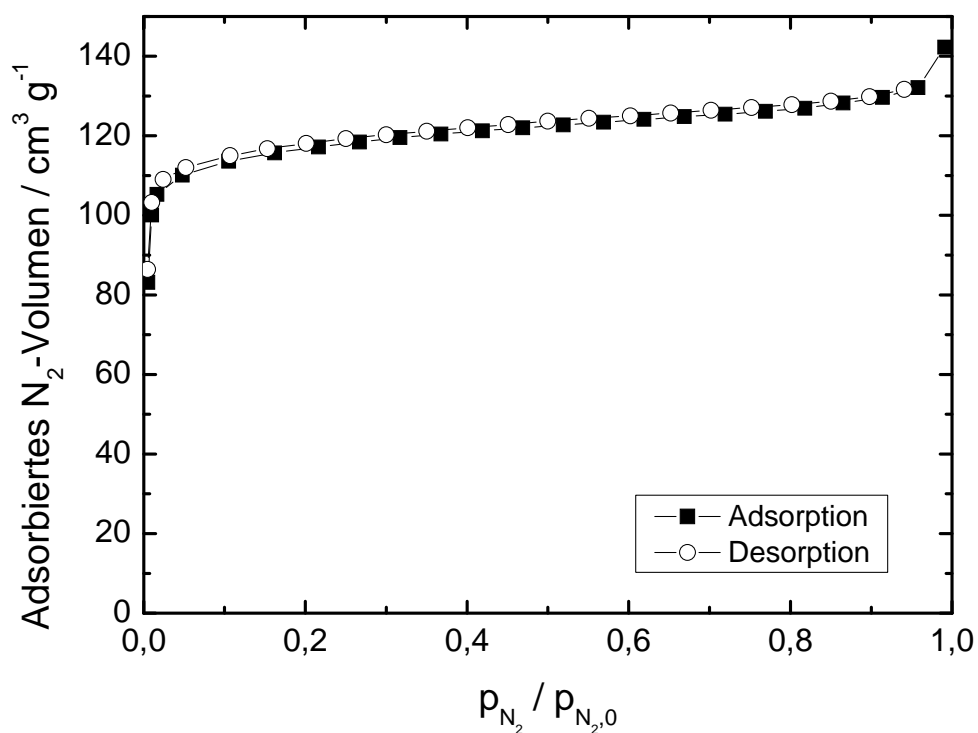


Abbildung 4.23: Stickstoffadsorptions bzw. -desorptionsisothermen von Cu₂(*m*-bdc)₂.

$\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ Material besitzt eine spezifische BET-Oberfläche von $503 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein spezifisches Porenvolumen von $0,163 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (vgl. Tabelle 4.4). Die spezifische Oberfläche nach dem Langmuir-Modell beträgt $565 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und unterscheidet sich nur geringfügig vom Literaturwert ($629 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [130].

Abbildung 4.24 zeigt die Stickstoffadsorption bei 77 K an den aluminiumhaltigen Materialien MIL-53 und MIL-96. Auch hier zeigt sich die für mikroporöse Adsorbentien typische Typ I-Isotherme. Die Isothermen von MIL-53-*hydro* und von MIL-96 erreichen bei niedrigen relativen Drücken ($p_{\text{N}_2}/p_{\text{N}_2,0} < 0,05$) einen Sättigungsgrad und steigen danach nur noch sehr langsam an. Eine Abweichung von diesem Verhalten zeigt der MIL-53-*atm*, bei dem ein Anstieg der Isotherme ab einem Druck von $p_{\text{N}_2}/p_{\text{N}_2,0} > 0,85$ zu beobachten ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass auf der äußeren Oberfläche der Kristallite mehrere Adsorptionsschichten ausgebildet werden. Der MIL-53-*hydro* besitzt mit $1613 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine höhere BET-Oberfläche als das unter atmosphärischen Bedingungen hergestellte Material ($1364 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Die spezifischen Porenvolumina der beiden Adsorbentien betragen $0,591 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (hydrothermale Synthesebedingungen) und $0,501 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (atmosphärische Synthesebedingungen).

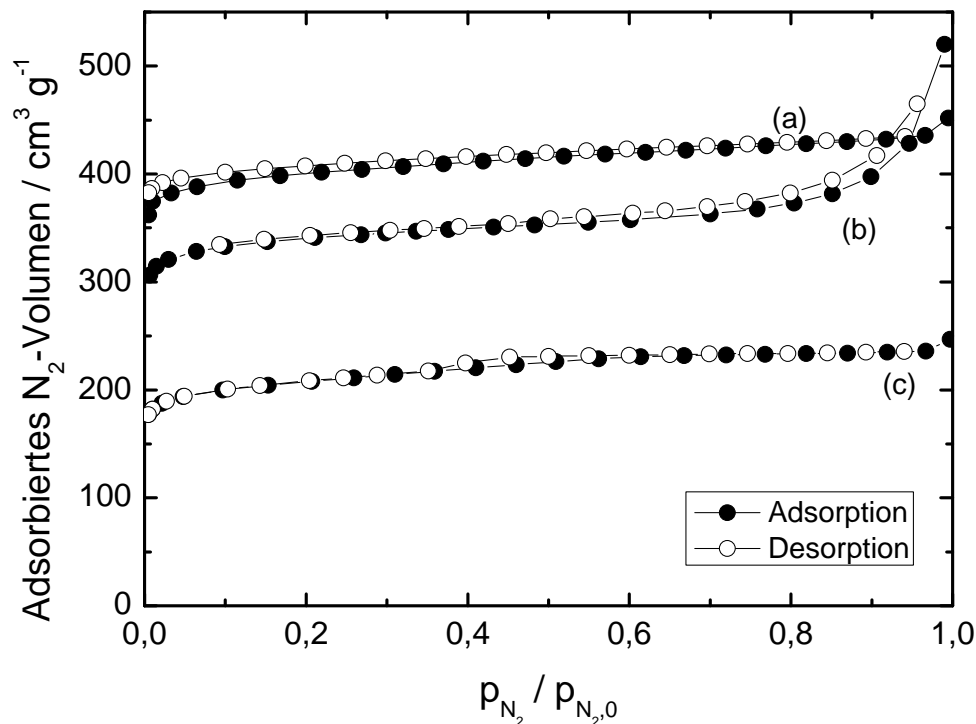


Abbildung 4.24: Stickstoffadsorptions bzw. -desorptionsisothermen von MIL-53-*hydro* (a), MIL-53-*atm* (b) und von MIL-96 (c).

MIL-96 besitzt mit einer spezifischen BET-Oberfläche von $626 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einem spezifischen Porenvolumen von $0,227 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ eine geringere Porosität als MIL-53. Die Ergebnisse der Stickstoff-Adsorption bei 77 K sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Stickstoff-Adsorption bei 77 K für die hergestellten metallorganischen Koordinationspolymere.

Adsorbens	$A_{\text{BET}} /$ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$A_{\text{Langmuir}} /$ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{P}} /$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
$\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$	503	565	0,163
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$	1578	1751	0,576
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	662	833	0,240
$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	750	1193	0,326
MIL-53- <i>hydro</i>	1613	1888	0,591
MIL-53- <i>atm</i>	1364	1704	0,501
MIL-96	626	774	0,227

4.1.2.4 Thermogravimetrie

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurden thermogravimetrische Messungen in einer reinen Stickstoffatmosphäre sowie in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch durchgeführt. Die Ergebnisse sind exemplarisch für $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ in den Abbildung 4.25 und Abbildung 4.26 dargestellt. Für die übrigen Adsorbentien sind die Zersetzungstemperaturen in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Abbildung 4.25 zeigt den Einfluss der Synthesemethode von soxhletiertem $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ auf die thermische Stabilität in einer reinen Stickstoffatmosphäre. Bei allen Proben zeigt sich ein Massenverlust von ca. 5 bis 15 Gew.-% zwischen 20 °C und 250 °C, welcher der Desorption der Lösungsmittelmoleküle zuzuordnen ist. Zwischen 310 °C und 365 °C tritt bei den drei Materialien ein weiterer sehr starker Massenverlust von ca. 35 Gew.-% auf. In diesem Temperaturbereich findet die thermische Zersetzung der Gerüststruktur statt, noch bevor der Schmelzpunkt des 1,3,5-Benzoltricarbonsäure-Liganden (375 °C) erreicht ist. Die thermische Stabilität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ist unabhängig von der Synthesemethode, da die thermogravimetrischen Analysen für alle drei Materialien qualitativ gleiche Ergebnisse liefern.

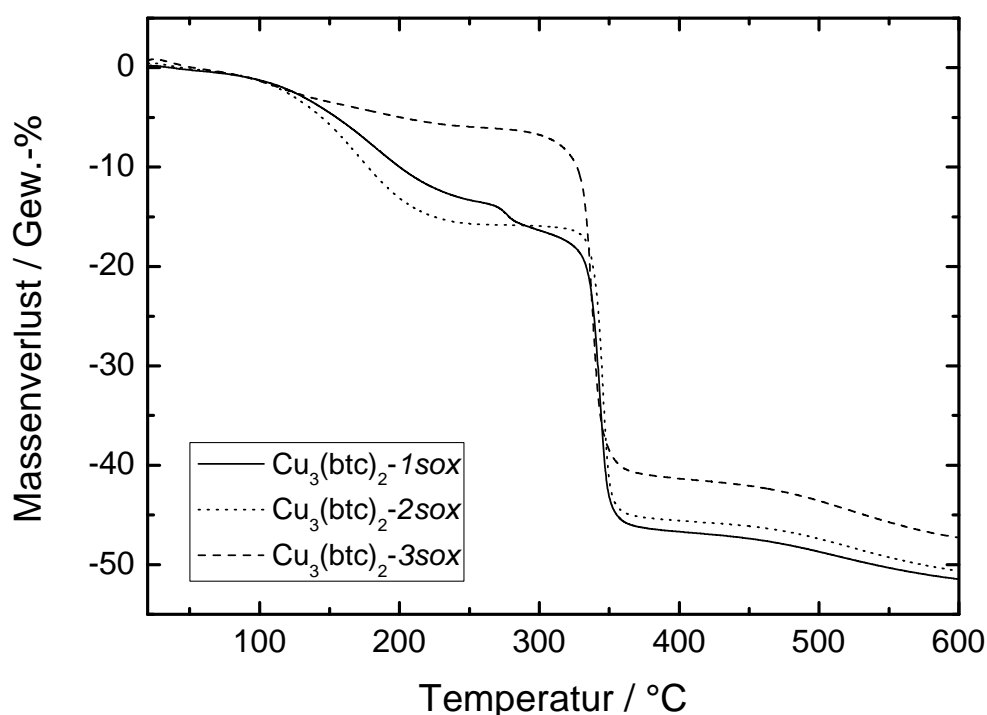


Abbildung 4.25: Thermogravimetrische Analyse der nach unterschiedlichen Synthesemethoden hergestellten $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -Proben in einer reinen Stickstoff-Atmosphäre.

Abbildung 4.26 zeigt die thermogravimetrischen Analysen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2\text{-2sox}$ in einer reinen Stickstoff-Atmosphäre und in einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch. Die erste Massenverlust von ca. 8 Gew.-% und ca. 20 Gew.-% bei beiden Proben treten zwischen 20 °C und 250 °C auf, der durch die Desorption von eingelagerten Lösungsmittelmolekülen bzw. Wasser bestimmt wird. Die eingelagerte Lösungsmittel- bzw. Wassermenge hängt entscheidend von den Lagerbedingungen des Adsorbens ab. In der reinen Stickstoff-Atmosphäre tritt ein zweiter sehr intensiver Massenverlust von ca. 35 Gew.-% zwischen 310 °C und 365 °C auf. Bei diesem Prozess handelt es sich um die thermische Zersetzung der Gerüststruktur von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. In der Stickstoff/Sauerstoff-Atmosphäre läuft die thermische Zersetzung bei tieferen Temperaturen ab. Bereits zwischen 280 °C und 315 °C beobachtet man einen intensiven exothermen Massenverlust von ca. 50 Gew.-%. Der größere Massenverlust bei der thermischen Zersetzung von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ tritt in der Stickstoff/Sauerstoff-Atmosphäre auf. Dies deutet darauf hin, dass der btc-Ligand in Gegenwart von Sauerstoff zwischen 280 °C und 315 °C fast vollständig verbrennt und der MOF zu Kupferoxiden oxidiert wird. In der reinen Stickstoff-Atmosphäre ist die thermische Stabilität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ um ca. 20 °C höher als in Gegenwart von Sauerstoff. Der bei der thermischen Zersetzung auftretende Massenverlust ist mit ca. 35 Gew.-% deutlich kleiner als in der Stickstoff-Sauerstoff-Atmosphäre, was mit der

unvollständigen Verbrennung der btc-Liganden zusammenhängt. Analoge Beobachtungen zum thermischen Verhalten von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ wurden von Wang *et al.* und von Böhlmann *et al.* beschrieben [108, 157].

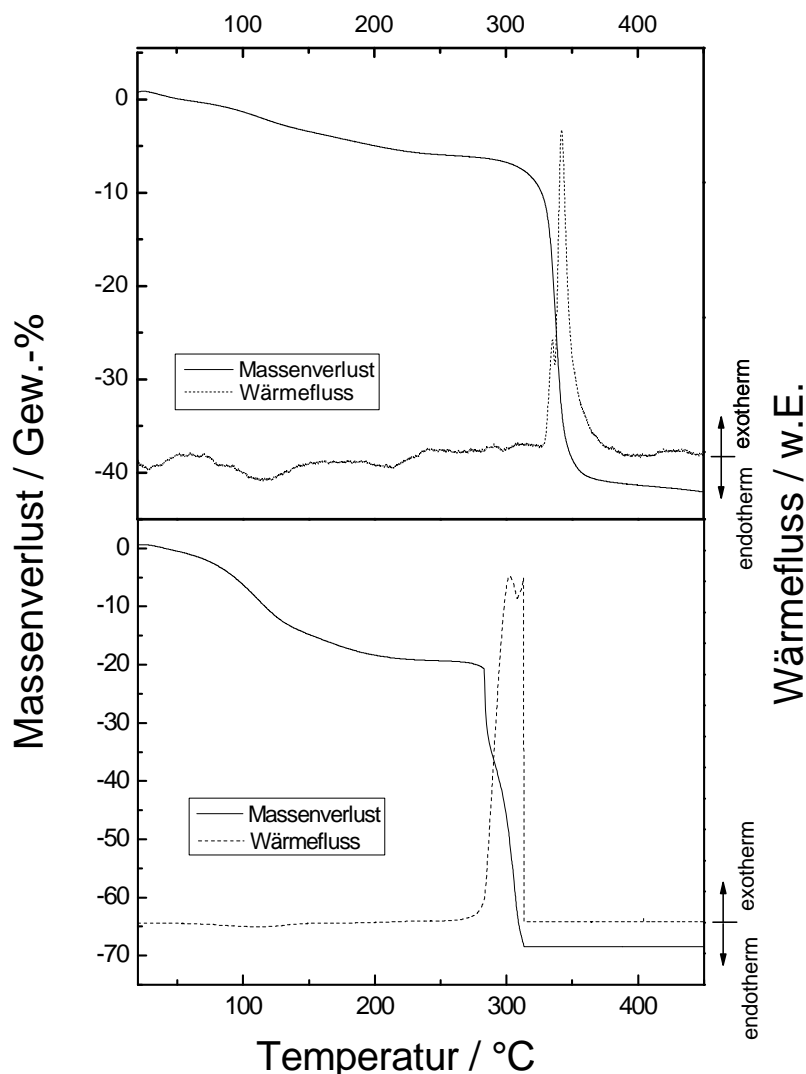


Abbildung 4.26: Thermogravimetrische Analyse von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2 \cdot 2\text{sox}$ in einer reinen Stickstoff-Atmosphäre (oben) und in einer Sauerstoff/Stickstoff-Atmosphäre (unten).

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen aller übrigen hergestellten metallorganischen Koordinationspolymeren sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die kupferhaltigen Materialien sind sowohl in Stickstoff als auch in Stickstoff-Sauerstoff bis zu einer Temperatur von ca. 250 bis 290 °C stabil. Bei höheren Temperaturen folgt die Zerstörung der Struktur, welche sich in Stickstoff über einen Bereich von ca. 150 °C erstreckt. Im Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch findet die Zerstörung der kupferhaltigen Materialien in einem Temperaturintervall von ca. 70 °C statt.

Tabelle 4.5: Zersetzungstemperaturen der untersuchten metallorganischen Koordinationspolymeren in einer Stickstoff-Sauerstoff-Atmosphäre und in einer reinen Stickstoff-Atmosphäre.

Adsorbens	Zersetzungstemperatur / °C	
	Stickstoff/Sauerstoff	Stickstoff
$\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$	240-340	240-430
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$	290-345	270-435
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	280-340	285-400
$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	390-465	395-515
MIL-53- <i>hydro</i>	515-600	550-660
MIL-53- <i>atm</i>	490-560	500-650
MIL-96	340-570	325-660

Die zinkhaltige Probe $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ besitzt dagegen in beiden Atmosphären eine um 100 °C höhere thermische Stabilität als das isostrukturelle $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$. In Stickstoff/Sauerstoff vollzieht sich die mehrstufige thermische Zersetzung von MIL-96 ab 340 °C über einen relativ breiten Temperaturbereich von 230 °C. In Stickstoff verläuft die ebenfalls mehrstufige thermische Zerstörung sogar über ein Temperaturintervall von 330 °C. Eine höhere thermische Stabilität besitzt das aluminiumhaltige Material MIL-53, welches eine Zersetzungstemperatur von ca. 500 °C in Stickstoff-Sauerstoff besitzt. In reinem Stickstoff ist die thermische Stabilität ein wenig höher. Auffallend beim MIL-53 sind die leicht unterschiedlichen Werte für die unterschiedlichen Synthesemethoden. Das unter hydrothermalen Bedingungen hergestellte Material besitzt in beiden Atmosphären eine höhere Stabilität als die bei atmosphärischen Bedingungen synthetisierte Probe. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoff-Adsorption.

4.1.2.5 Wahl der Synthesemethode für $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$

Alle drei Synthesemethoden liefern in Übereinstimmung mit den durchgeführten Charakterisierungsmethoden ähnliche Materialien mit vergleichbaren Eigenschaften. Die Proben besitzen in Übereinstimmung mit den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen vergleichbare Strukturen. Genauso zeigen die thermogravimetrischen Analysen eine vergleichbare thermische Stabilität der Gerüststruktur. Die Stickstoff-Adsorption bei 77 K offenbarte hingegen eine geringere Porosität für $\text{Cu}_3(\text{btc})_2\text{-Isox}$ im Vergleich zu $\text{Cu}_3(\text{btc})_2\text{-2sox}$ und $\text{Cu}_3(\text{btc})_2\text{-3sox}$, wobei die beiden letzteren nach Soxhletierung mit Methanol praktisch die gleichen spezifischen Oberflächen besitzen. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen ergaben für die solvothermale Synthesen ausgeprägte oktaedrische Kristalle als Produkt, während bei der atmosphärischen Synthese deutlich kleinere Partikel vorlagen. Für Adsorptionsversuche sind hohe spezifische Oberflächen und zur Verkürzung von Diffusionswegen kleinere Partikel vorteilhaft. Da die atmosphärische Synthese von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ in Ethanol/Wasser die kleinsten Partikel mit der höchsten spezifischen Oberfläche hervorbringt, wurde für alle anschließenden Messungen das Material $\text{Cu}_3(\text{btc})_2\text{-3sox}$ eingesetzt.

4.1.2.6 Stabilität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ gegenüber Druckeinwirkung und Luftfeuchtigkeit

Zur Überprüfung der mechanischen Stabilität wurde $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ unterschiedlichen Drücken ausgesetzt. Hierzu wurde mit Hilfe einer Presse während fünf Minuten ein konstanter Druck auf das Material ausgeübt. Anschließend wurde die Probe mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Stickstoff-Adsorption untersucht. Abbildung 4.27 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ nach Einwirkung verschiedener Drücke. Es zeigt sich ein deutlicher Einfluss der mechanischen Krafteinwirkung auf die Struktur des Materials. Bereits bei einem Druck von 217 bar ist eine geringe Abnahme der Signalintensität der Beugungsreflexe erkennbar. Mit steigendem Druck nimmt die Kristallinität immer weiter ab, so dass bei einem Druck von 1085 bar nur noch sehr kleine Beugungsreflexe vorhanden sind.

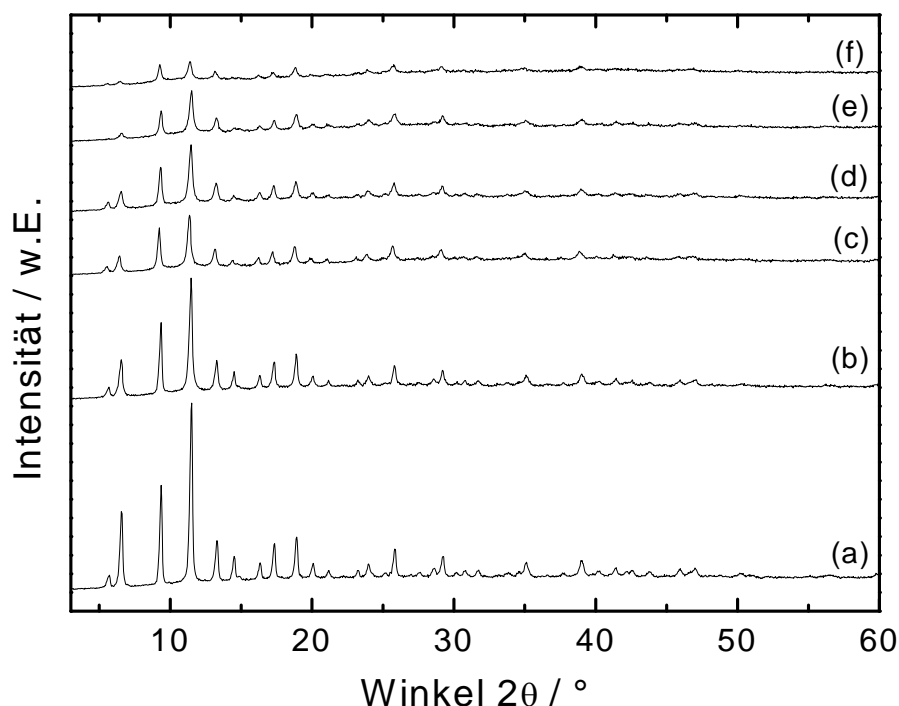


Abbildung 4.27: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ nach fünfminütiger Einwirkung von unterschiedlichen Drücken: ohne Druckeinwirkung (a), $p = 217$ bar (b), $p = 434$ bar (c), $p = 651$ bar (d), $p = 868 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ (e), und $p = 1085$ bar (f).

Im Einklang mit den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen stehen die Ergebnisse der Stickstoff-Adsorption. Abbildung 4.28 zeigt die nach dem BET-Modell errechnete spezifische Oberfläche von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ in Abhängigkeit vom Druck, dem das Material ausgesetzt war. Es zeigt sich im untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit zwischen spezifischer Oberfläche und Druck. Die spezifische Oberfläche sinkt von einem anfänglichen Wert von $2137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $598 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei einem Druck von 1085 bar ab. Dies entspricht einem Verlust von 72 %. Trotzdem besitzt das Material bei diesem Druck noch eine spezifische Oberfläche von ca. $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ein Beleg dafür, dass die Probe auch weiterhin eine gewisse Porosität aufweist. Bedingt durch die „weicheren“ strukturbildenden organischen btc-Liganden, besitzt $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ eine deutlich geringere mechanische Stabilität als anorganische Zeolithe.

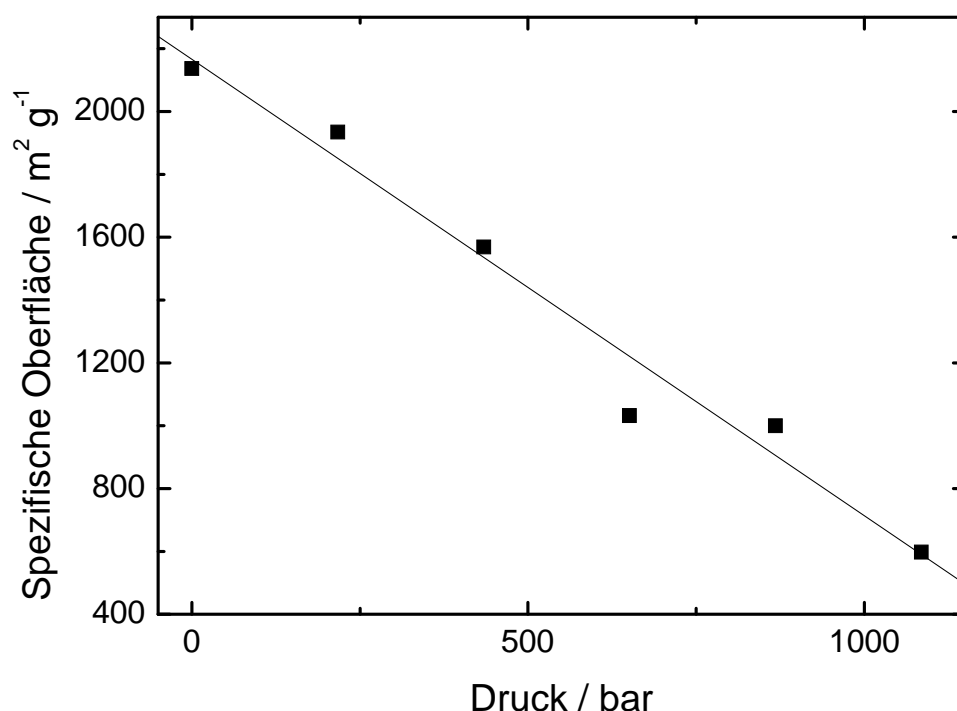


Abbildung 4.28: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche (BET-Modell) vom aufgetragenen Druck auf $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

Die Untersuchung der Stabilität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ gegenüber Wasser erfolgte mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Stickstoff-Adsorption. Hierzu wurde das Adsorbens in einem Exsikkator über gesättigter Ammoniumsulfatlösung gelagert und in bestimmten Zeitintervallen untersucht. In Abbildung 4.29 sind Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ in Abhängigkeit von der Lagerungszeit dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die für $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ charakteristischen Beugungsreflexe mit zunehmender Lagerungszeit immer schwächer werden. Die Außerdem deuten die neu auftretenden Beugungsreflexe zwischen $17,5^\circ$ und $19,5^\circ$ nach einer Lagerungszeit von 6 Tagen auf eine Strukturumwandlung hin. Das Wasser scheint die Gerüststruktur von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ möglicherweise durch Hydrolyse der btc-Liganden zu zerstören.

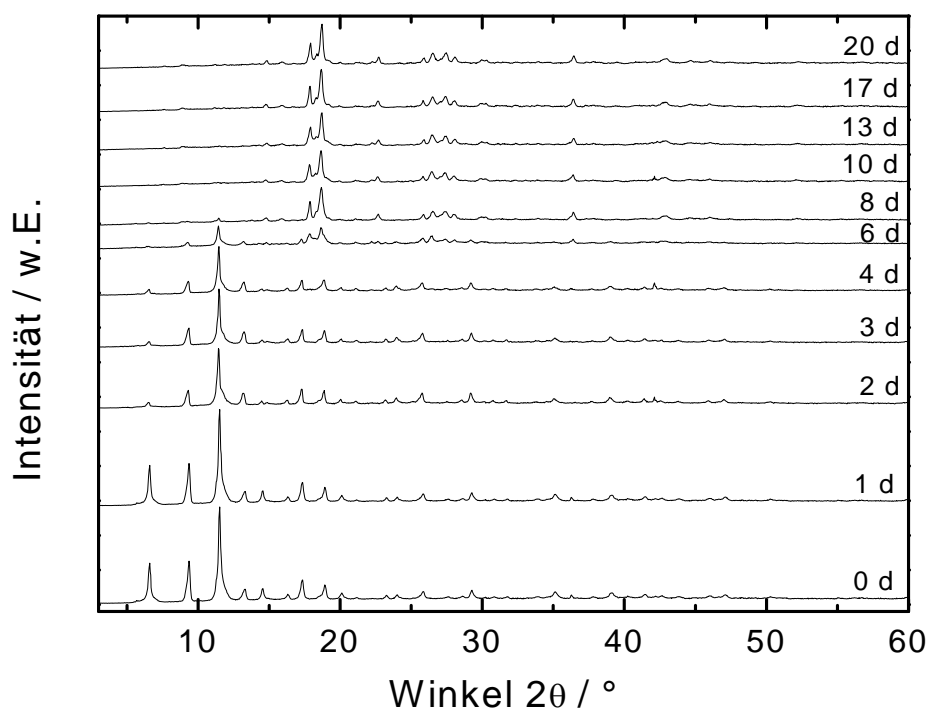


Abbildung 4.29: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ zur Untersuchung des Einflusses der Lagerungsdauer über $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung auf die Struktur.

Die Umlagerung der Struktur wurde auch mittels Stickstoff-Adsorption verfolgt (s. Abbildung 4.30). Bereits nach einem Tag Lagerung über $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung zeigt sich eine Abnahme der spezifischen BET-Oberfläche um $330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Zwischen dem ersten und dem dritten Tag verändert sich die spezifische Oberfläche nur unwesentlich und beträgt ca. $1750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ab dem vierten Tag beobachtet man dann einen rapiden Abfall der Porosität. Bereits nach sechs Tagen der Lagerung sinkt die spezifische Oberfläche auf Werte unterhalb von $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, und am 20. Tag beträgt sie nur noch $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Bezogen auf den Anfangswert entspricht dies einem Verlust von 98 %. Die Stickstoff-Adsorption bestätigt somit die Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktometrie. Daher ist nach den hier vorgestellten Ergebnissen eine längere Kontaktzeit zwischen $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ und Wasser zu vermeiden.

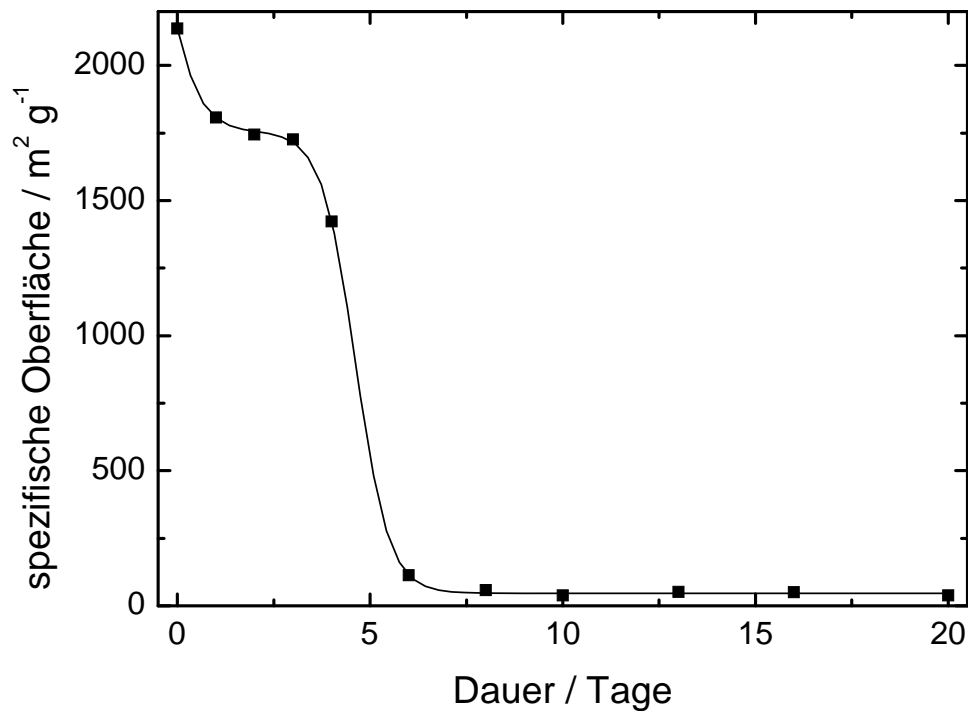


Abbildung 4.30: Einfluss der Lagerungsdauer über $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung auf die spezifische Oberfläche (BET-Modell) von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

4.2 Einkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte von kurzkettigen Alkanen und Alkenen

Die Messung von Adsorptionsisothermen der reinen Kohlenwasserstoffen ermöglicht einen Einblick in das Adsorptionsverhalten der verwendeten Adsorbentien. Aus den Isothermen lassen sich wichtige Daten wie beispielsweise Kapazitäten, relative Selektivitäten und Adsorptionswärmen ermitteln. Außerdem dienen sie als Grundlage für die Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten. Die maximal mögliche Beladung der Adsorbentien ist von der Temperatur und der in der Gasphase vorhandenen Stoffart, die das Adsorbens umgibt, sowie von den Abmessungen der Moleküle abhängig. Die Messung der Adsorptionsisothermen erfolgte wie in Kapitel 3.3.8 beschrieben.

Porenvolumen nach Gurvitch

Bei Kenntnis der adsorbierten Masse m_{sat} und der Dichte des Adsorbates ρ_l kann zur Bestimmung des durch das Adsorbat eingenommenen Porenvolumens V_G näherungsweise die Gurvitch-Regel herangezogen werden:

$$V_G = \frac{m_{\text{sat}}}{\rho_l} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Es muss jedoch beachtet werden, dass korrekterweise die Dichte der Flüssigphase des Adsorptivs bei der Adsorptionstemperatur eingesetzt werden muss. Da die Dichte des Adsorbats nicht bekannt ist, wurde zur Bestimmung des Porenvolumens nach Gurvitch die Dichte der flüssigen Phase am Siedepunkt eingesetzt ($\rho_{\text{Ethan}} = 0,5441 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{\text{Ethen}} = 0,5679 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{Propan}} = 0,5812 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{\text{Propan}} = 0,6094 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{n\text{-Butan}} = 0,6011 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{1\text{-Buten}} = 0,626 \text{ g cm}^{-3}$ [158]). Die Berechnung des Porenvolumens ist aus diesem Grund nur näherungsweise möglich und soll lediglich als Vergleich zu den Werten aus der Stickstoffadsorption dienen.

4.2.1 Adsorption von Ethan und Ethen

Die kritischen Durchmesser von Ethan (0,37 nm) und Ethen (0,34 nm) sind kleiner als der Durchmesser der 8-Ring-Porenöffnung von ZSM-58 (0,36 x 0,44 nm) und von ZK-5 (0,39 x 0,39 nm). Beide Kohlenwasserstoffe können somit prinzipiell in die Poren diffundieren und die Ethan- und Ethen-Beladungen sollten sich nicht signifikant unterscheiden. Die Abbildungen 4.31 und 4.32 zeigen die Adsorptionsisothermen von Ethan bzw. Ethen bei 20 °C und 60 °C am 8-Ring-Zeolith ZSM-58 mit den Zusammensetzungen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$ und $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$. Die Verläufe der Isothermen entsprechen dem Typ I nach der IUPAC-Klassifikation. Charakteristisch hierfür ist die schwache Wechselwirkung der Adsorptivmoleküle untereinander im Vergleich zur Wechselwirkung mit dem Adsorbens. Bei niedrigen Drücken steigt die Beladung stärker an als bei höheren Drücken. Im Vergleich zum aluminiumhaltigen Material, ist sowohl die Ethan- als auch die Ethen-Beladung bei 1000 mbar am aluminiumfreien ZSM-58 um ca. 30 % höher (vgl. Tabelle 4.6). Die höhere Kapazität von ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$ ist auf dessen (mit Stickstoff-Adsorption ermitteltes) größeres Porenvolumen zurückzuführen. Über den gesamten Druckbereich liegen die Isothermen von Ethan und Ethen für beide Adsorbentien nahe beieinander, so dass der Unterschied in den Selektivitäten von ZSM-58 für Ethan und Ethen relativ klein zu sein scheint. Gleichgewichtseffekte können somit nicht zur Trennung beider Kohlenwasserstoffe ausgenutzt werden

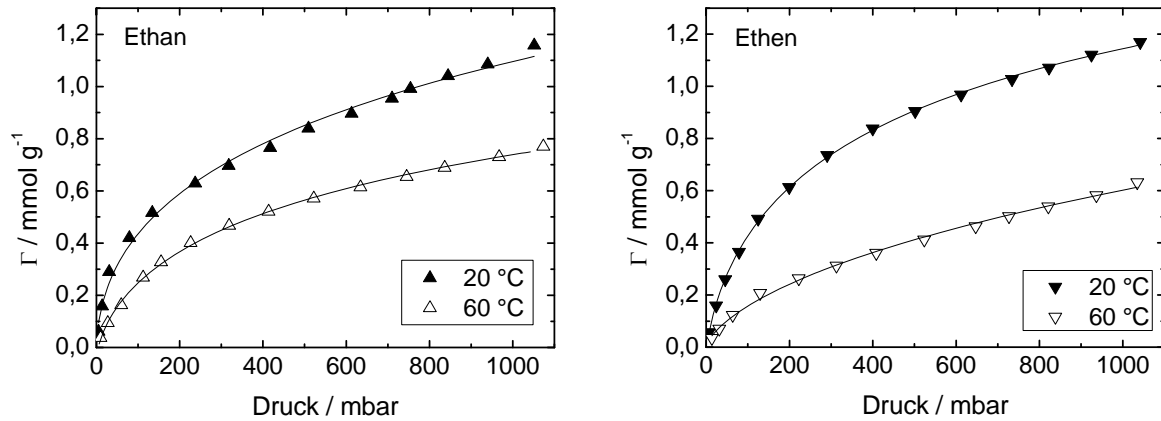


Abbildung 4.31: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

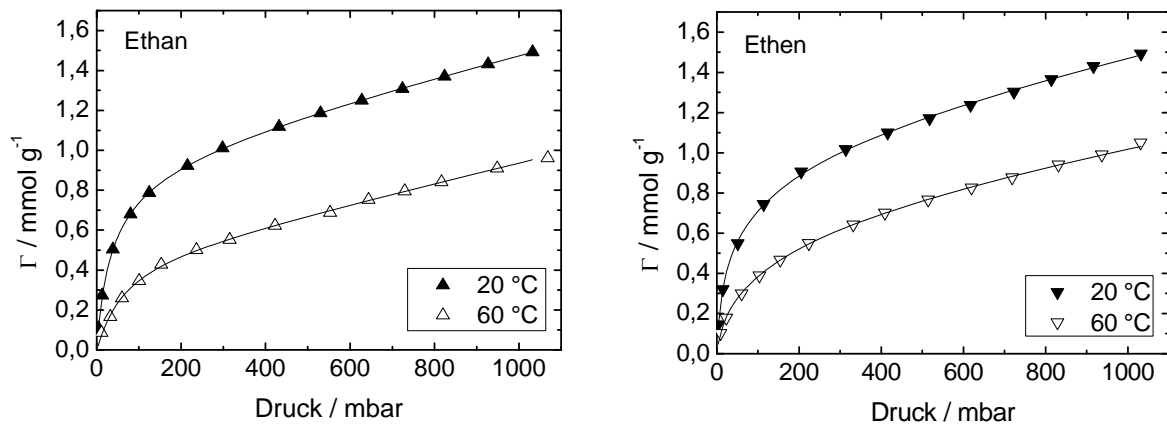


Abbildung 4.32: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Ergebnisse der C_2 -Adsorption an Zeolith ZK-5 sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Die Isothermen von Ethan und Ethen weisen einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Die Gleichgewichtsbeladung bei 1000 mbar und 20 °C beträgt für Ethan $1,95 \text{ mmol g}^{-1}$ ($1,65 \text{ mmol g}^{-1}$ bei 60 °C) und für Ethen $2,20 \text{ mmol g}^{-1}$ ($1,96 \text{ mmol g}^{-1}$ bei 60 °C). Bei Zeolith ZK-5 ist das Verhältnis von adsorbierter Ethen-Stoffmenge zu adsorbierter Ethan-Stoffmenge im Gleichgewicht höher als bei ZSM-58. Die Porenöffnungen der beiden 8-Ring-Zeolithe ZSM-58 ($0,36 \times 0,44 \text{ nm}$) und ZK-5 ($0,39 \times 0,39 \text{ nm}$) ist jedoch für eine effektive Trennung eines Ethan/Ethen-Gemisches auf der Basis des Molekularsieb-Effekts zu groß.

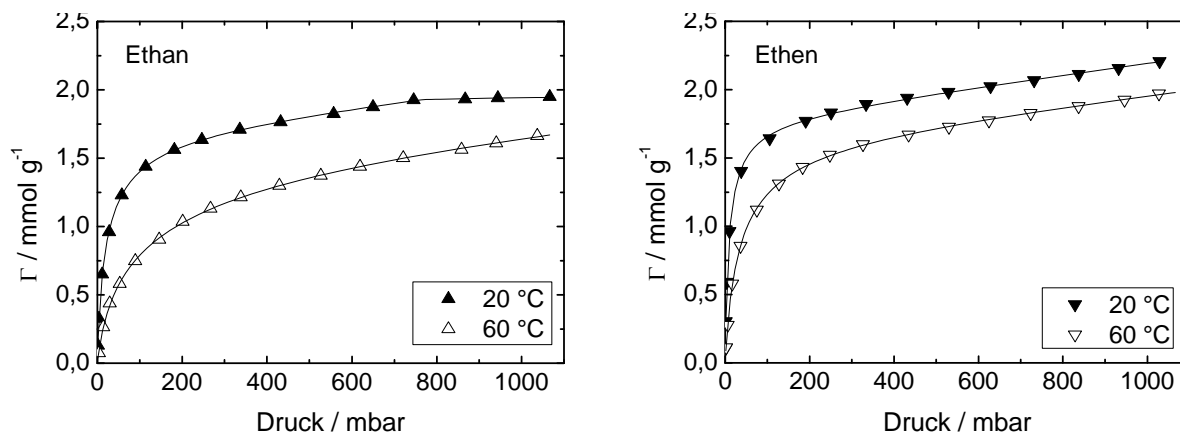


Abbildung 4.33: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an ZK-5 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Im Vergleich zu den untersuchten Zeolithen ist die Beladung der kommerziell erhältlichen Aktivkohle für beide Kohlenwasserstoffe bei 1000 mbar, sowohl bei 20 °C als auch bei 60 °C, deutlich höher (s. Abbildung 4.34). Bei 20 °C zeigt sich außerdem über den gesamten Isothermenverlauf eine größere Selektivität für die Adsorption von Ethen. Eine Temperaturerhöhung scheint eine mögliche Trennwirkung herabzusetzen, da das Verhältnis der Beladungen an Ethan und Ethen bei 60 °C geringer ist als bei 20 °C.

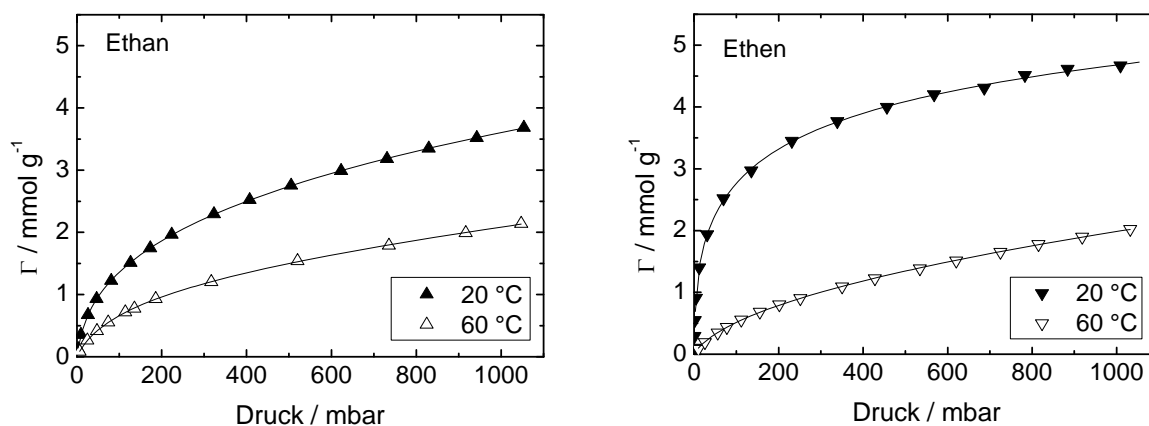


Abbildung 4.34: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an Aktivkohle bei unterschiedlichen Temperaturen.

Betrachtet man die nach Gurvitch berechneten Porenvolumina (s. Tabelle 4.6) so fällt auf, dass die Werte bei den Zeolithen um das zwei- bis dreifache und bei der Aktivkohle um das sechsfache von den aus der Stickstoffadsorption berechneten Porenvolumina abweichen (vgl. Tabelle 4.2). Bei der Berechnung nach Gurvitch wird davon ausgegangen, dass das Adsorpt eine ähnlich hohe Dichte aufweist, wie die flüssige Phase des jeweiligen Kohlenwassertoffs

am Siedepunkt. Da die berechneten Gurvitch-Volumina geringer sind als die mittels Stickstoffadsorption ermittelten Porenvolumina, muss davon ausgegangen werden, dass die Dichten von adsorbiertem Ethan und Ethen kleiner sind als diejenigen der reinen Komponenten in der Flüssigphase am Siedepunkt oder dass das für Stickstoff zugängliche Porenvolumen für größere Moleküle nicht vollständig zugänglich ist. Der Verlauf der Isothermen deutet darauf hin, dass eine höhere Beladung bei höheren Drücken möglich ist.

Tabelle 4.6: Gleichgewichtsdaten für die Adsorption von Ethan bzw. Ethen an verschiedenen Zeolithen und an Aktivkohle bei 1000 mbar. Γ und Ω entsprechend den Beladungen der Adsorbentien.

Adsorbens	Adsorptiv	T / °C	Γ / mmol g ⁻¹	Ω / Gew.-%	V_G / cm ³ g ⁻¹
ZSM-58 $n_{Si}/n_{Al} = \infty$	Ethan	20	1,1	3,3	0,06
		60	0,8	2,4	0,05
	Ethen	20	1,2	3,4	0,06
		60	0,6	1,7	0,03
ZSM-58 $n_{Si}/n_{Al} = 40$	Ethan	20	1,5	4,5	0,08
		60	0,9	2,7	0,05
	Ethen	20	1,5	4,2	0,07
		60	1,0	2,8	0,05
ZK-5 $n_{Si}/n_{Al} = 1,4$	Ethan	20	2,0	6,0	0,11
		60	1,7	5,1	0,09
	Ethen	20	2,2	6,2	0,11
		60	2,0	5,6	0,01
Aktivkohle	Ethan	20	3,6	10,8	0,20
		60	2,1	6,3	0,12
	Ethen	20	4,7	13,2	0,23
		60	2,0	5,6	0,10

Analog zu den Zeolithen besitzen auch metallorganische Koordinationspolymere verschiedene Adsorptionsstellen. In der Literatur wird beschrieben, dass im Allgemeinen bei niedrigen Drücken zuerst die Adsorptionsstellen an den anorganischen Clustern belegt werden, danach folgt die Belegung der organischen Liganden und schließlich werden die Poren aufgefüllt [98, 159]. Die bevorzugte Bindungsstelle liegt in der Nähe der anorganischen SBUs.

Die Sorptionseigenschaften von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ werden in hohem Maße von dessen Aufbau aus anorganischen Kupferclustern und organischen Benzolringen beeinflusst. Obwohl das Gerüst elektrisch neutral ist, können positive Partialladungen an den Kupferatomen auftreten, welche durch negative Partialladungen kompensiert werden, die über das gesamte Gerüst verteilt sind. Es liegen vor allem nicht-spezifische van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorpt vor, die jedoch von spezifischen elektrostatischen Wechselwirkungen überlagert werden können.

In den Abbildungen 4.35 und 4.36 sind die Adsorptionsisothermen der reinen Kohlenwasserstoffe Ethan bzw. Ethen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei fünf verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Verläufe der Isothermen entsprechen dem Typ I nach der IUPAC-Klassifikation. Bei kleinen Drücken steigt die adsorbierte Menge steiler an als bei höheren Drücken. Bei höheren Temperaturen nehmen die Adsorptionsisothermen eher einen linearen Verlauf an und die Beladung des Adsorbens nimmt ab. Die Temperatur spielt somit eine entscheidende Größe für die Menge an adsorbierter Substanz. Es zeigt sich, dass vor allem bei kleinen Drücken Ethen besser adsorbiert wird als Ethan. Im Vergleich zu Ethen steigt die adsorbierte Menge an Ethan bei steigendem Druck langsamer an. Beispielsweise betragen die Gleichgewichtsbeladungen bei 1000 mbar und 20 °C 5,9 mmol g⁻¹ (17,7 Gew.-%) für Ethan und 6,6 mmol g⁻¹ (18,4 Gew.-%) für Ethen. Die Beladungen bei 1000 mbar sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Die höhere Selektivität bezüglich Ethen ist vermutlich auf die Wechselwirkung der π -Elektronen der Doppelbindung des Alkens mit der positiven Partialladung des Kupfers im Gerüst zurückzuführen. Die Adsorptionsisothermen beider Komponenten erreichen kein Plateau, da eine Sättigung scheinbar erst bei deutlich höheren Drücken bzw. tieferen Temperaturen auftritt. Die nach Gurvitch berechneten Adsorptvolumina sind etwa zwei- bis dreimal kleiner als das tatsächlich verfügbare Volumen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

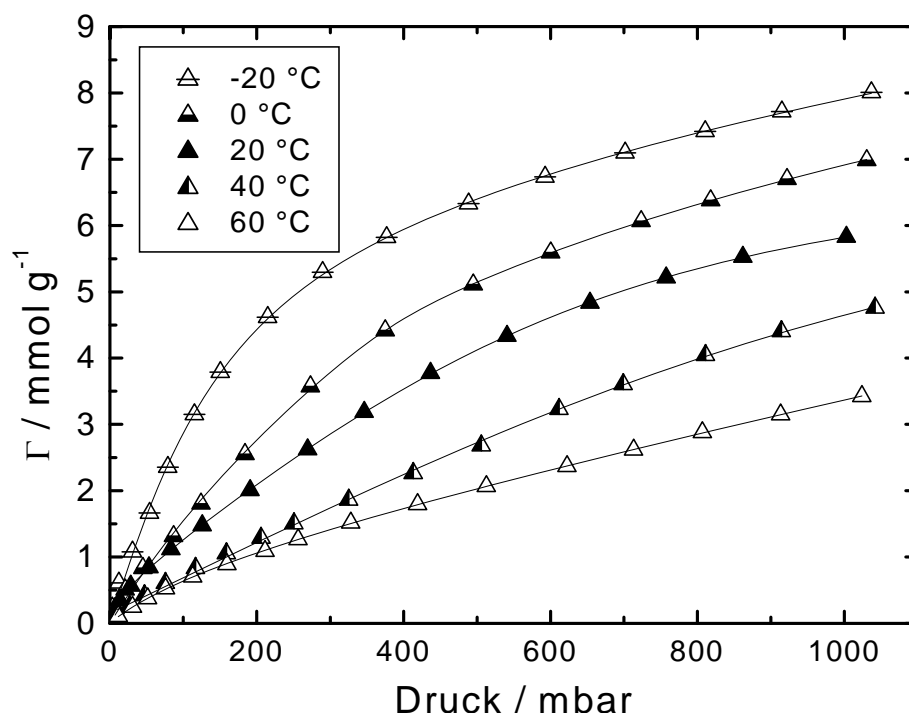


Abbildung 4.35: Adsorptionsisothermen von Ethan an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

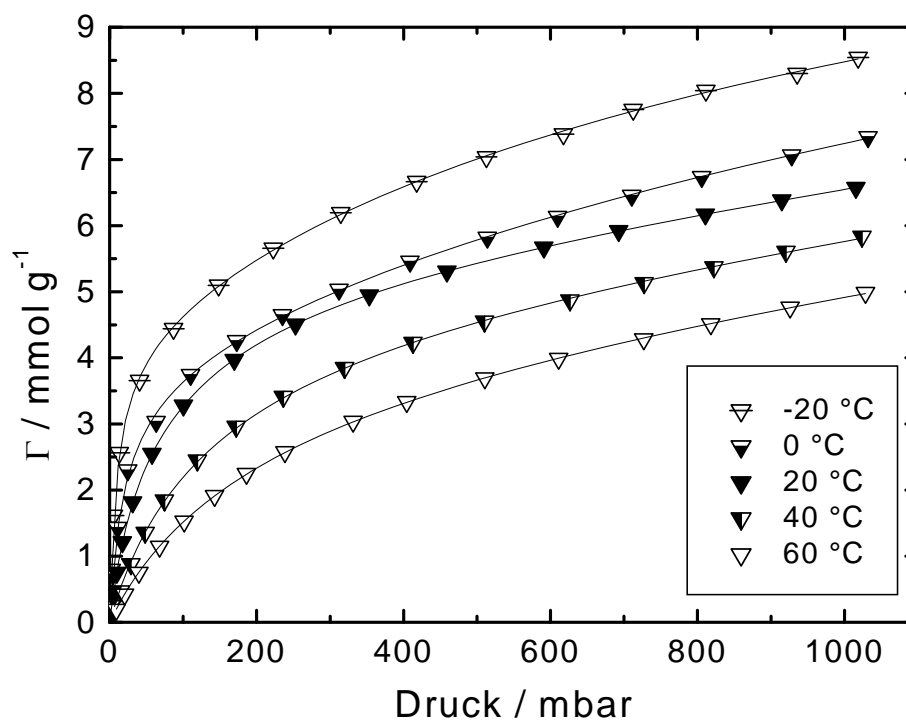


Abbildung 4.36: Adsorptionsisothermen von Ethen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Tabelle 4.7: Gleichgewichtsdaten für die Adsorption von Ethan und Ethen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 1000 mbar.

Adsorptiv	T / °C	Γ / mmol g ⁻¹	Ω / Gew.-%	V_G / cm ³ g ⁻¹
Ethan	-20	8,0	24,1	0,44
	0	6,9	20,8	0,38
	20	5,9	17,8	0,33
	40	4,7	14,1	0,26
	60	3,4	10,1	0,19
Ethen	-20	8,5	23,8	0,42
	0	7,2	20,3	0,36
	20	6,6	18,4	0,33
	40	5,7	15,9	0,28
	60	4,5	12,7	0,22

Zur Veranschaulichung der Affinität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ für Ethan und Ethen ist in Abbildung 4.37 das Verhältnis der adsorbierten Mengen der beiden Kohlenwasserstoffe bei gleichem Druck dargestellt. $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ besitzt vor allem bei niedrigen Drücken eine deutlich höhere Affinität gegenüber Ethen was sich in einer höheren Kapazität widerspiegelt: bei einem Druck von $p < 50$ mbar ist die Kapazität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ für Ethen in Abhängigkeit von der Temperatur zwei- bis achtmal höher als für Ethan. Bei steigendem Druck nimmt diese Affinität jedoch deutlich ab: bei 1000 mbar liegt das Verhältnis von adsorbierter Menge an Ethan zur adsorbierten Menge an Ethen bei ca. 1. Während bei Ethan nur Physisorption vorliegt, kann Ethen aufgrund der Doppelbindung möglicherweise eine Chemisorption mit den energetisch bevorzugten Adsorptionsstellen (freie Koordinationsstellen des Kupfers) eingehen. Wenn die Adsorptionsplätze belegt sind, wird die Adsorption bei höheren Drücken durch Physisorption dominiert und die Selektivität nimmt ab. Aus diesem Verhalten kann geschlossen werden, dass eine äquimolare Ethan/Ethen-Mischung an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ besser aufgetrennt werden kann je kleiner die Partialdrücke der Komponenten und je tiefer die Adsorptionstemperaturen sind. Ein abweichender Verlauf liegt bei 20 °C und 40 °C vor, wo die Affinität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ für Ethen bei Drücken $p < 40$ mbar wieder abnimmt. Hier kann jedoch nicht ganz ausgeschlossen werden, dass die beobachtete Abweichung aufgrund einer möglichen Messungenauigkeit auftritt.

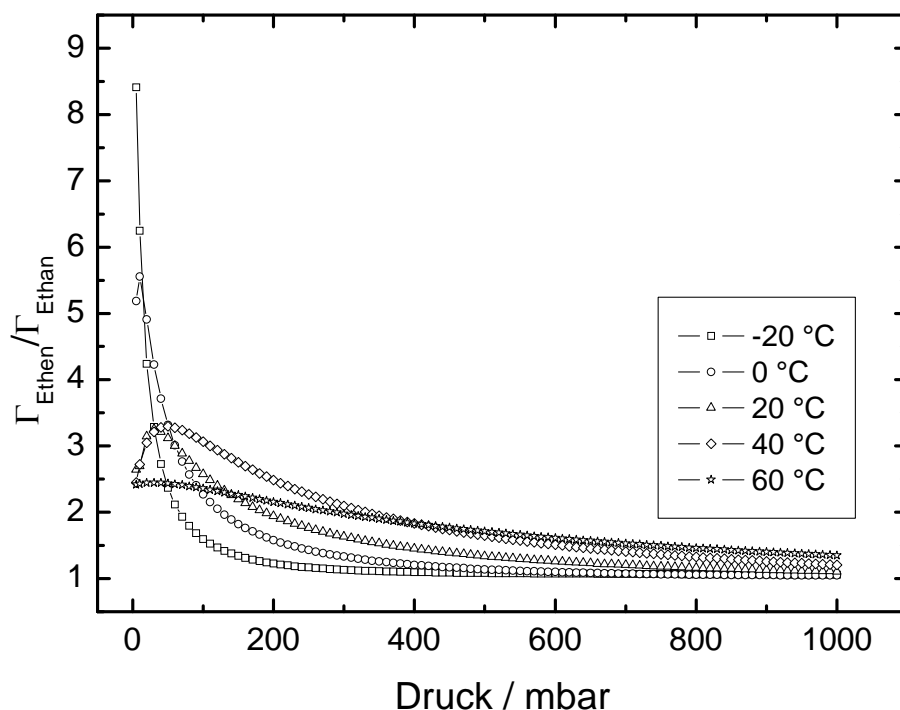


Abbildung 4.37: Verhältnis von adsorbierter Ethen-Menge zur adsorbierten Ethan-Menge bei gleichen Drücken an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Analog zu $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ist $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ aus "paddle-wheel"-Einheiten zusammengesetzt, bestehend aus Isophthalsäure und Clustern aus Kupferionen. Ebenso besitzt $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ eine freie Koordinationsstelle am Kupfer. Trotz der deutlich kleineren spezifischen Oberfläche ($A_{\text{BET}}(\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2) = 503 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $A_{\text{BET}}(\text{Cu}_3(\text{btc})_2) = 2137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sollte sich das Adsorptionsverhalten beider Adsorbentien hinsichtlich der Selektivität, auch aufgrund gleicher Porenabmessungen, ähneln.

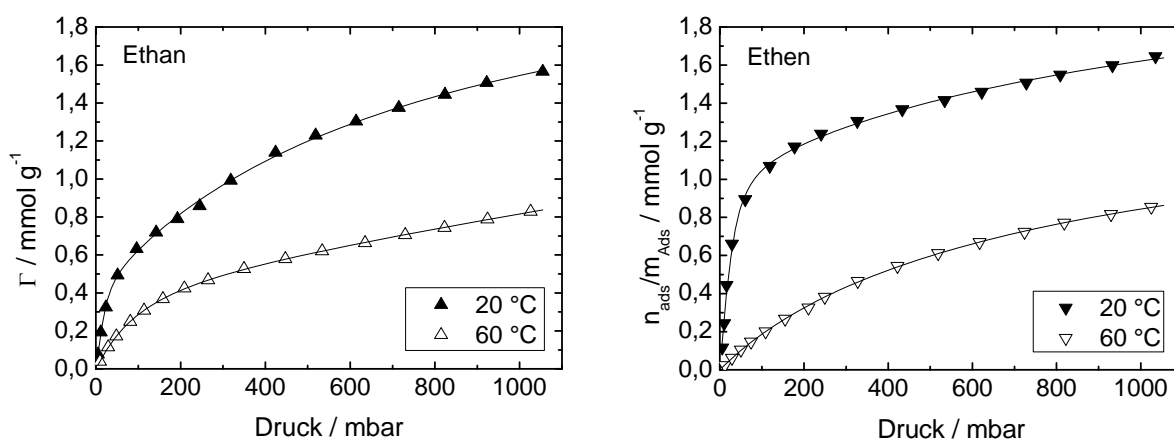


Abbildung 4.38: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Bei 20 °C wird bei $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$, analog zu $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, über den gesamten Druckbereich eine höhere Selektivität gegenüber Ethen beobachtet, welche bei 60 °C jedoch deutlich geringer ist (vgl. Abbildung 4.38).

$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ ($A_{\text{BET}} = 1578 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) besitzt wie $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ eine relativ große spezifische Oberfläche; ebenso ist das Gerüst beider Materialien aus Clustern aus Kupferionen und Benzolmolekülen zusammengesetzt. $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ besitzt entlang der *c*-Achse $0,75 \times 0,75 \text{ nm}$ Kanäle, die untereinander durch $0,48 \times 0,32 \text{ nm}$ weite Kanäle entlang der *a*- und *b*-Achsen verbunden sind. $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ besitzt zwei Porentypen mit Porenöffnungen von $0,9 \text{ nm}$ bzw. $0,4 \text{ nm}$. Beide Adsorbentien sollten ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, wenn die freien Kupfer-Koordinationsstellen, die nur in $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ aber nicht in $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ auftreten, keinen Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften hätten. Die Adsorptionsisothermen von Ethan und Ethen an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (s. Abbildung 4.39) unterscheiden sich jedoch deutlich von denen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. Sie nehmen über den gesamten Druckbereich einen nahezu linearen Verlauf an, was auf eine eher schwache Wechselwirkung zwischen Adsorpt und Adsorbens hinweist. Die Beladung bei 1000 mbar ist kleiner als die von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

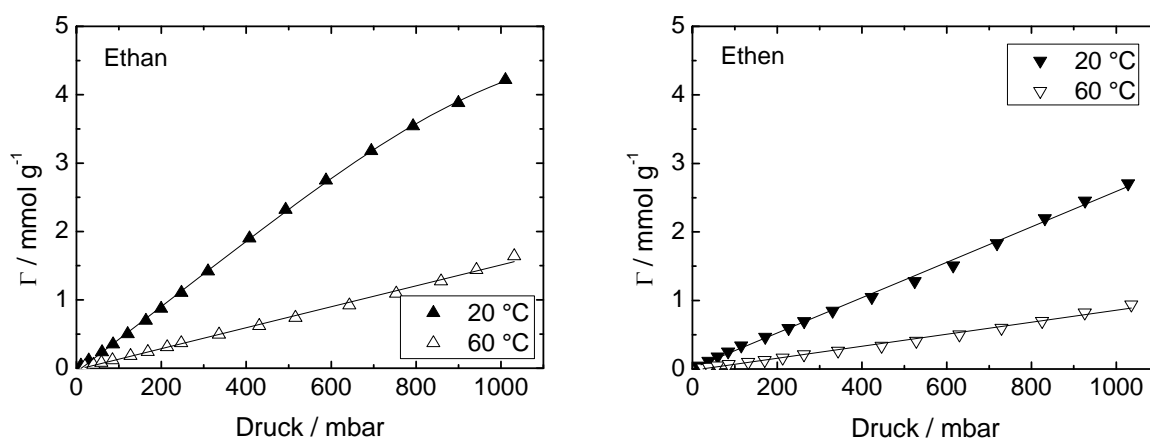


Abbildung 4.39: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Ein untypisches Adsorptionsverhalten tritt bei $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ auf. Obwohl dieses Material mikroporös ist, weicht der Verlauf der Isothermen von Ethan und von Ethen deutlich vom Typ I ab. Bei 20 °C nimmt die adsorbierte Gasmenge bei einem bestimmten Druck (ca. 600 bis 700 mbar) sprunghaft zu (s. Abbildung 4.40).

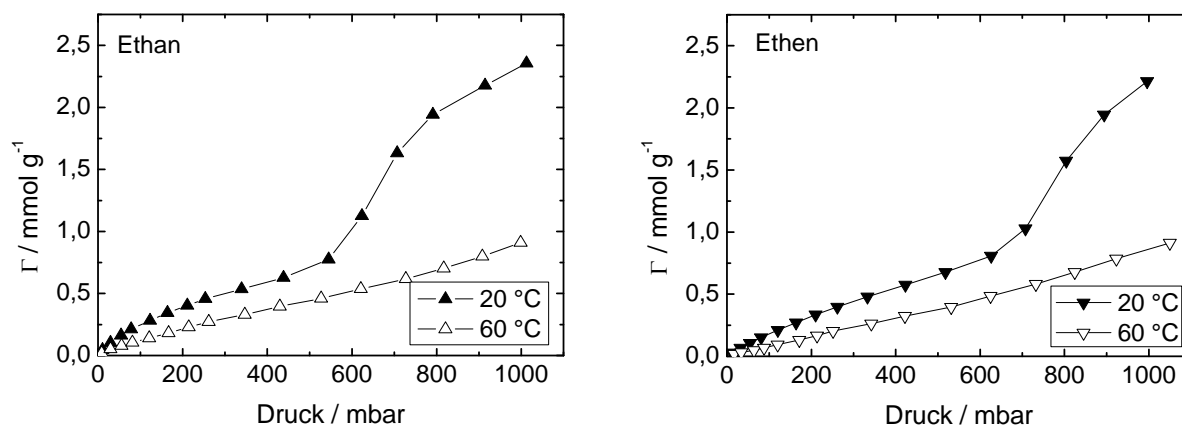


Abbildung 4.40: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Der S-förmige Verlauf der Isothermen ist typisch für metallorganische Koordinationspolymere mit sehr flexiblen Gerüststrukturen [81, 87]. In Abhängigkeit vom Gastmolekül und vom Druck verändert das Gerüst reversibel seine Struktur. Das adsorbierte Molekül spielt in diesem Zusammenhang die Rolle eines Templatmoleküls, um welches herum sich das Gerüst dynamisch anpassen kann. Faktoren wie die Gestalt, die elektronischen Eigenschaften und das Dipolmoment des Gastmoleküls spielen bei diesem Effekt eine entscheidende Rolle. Bei kleinen Drücken werden sowohl Ethan als auch Ethen relativ schlecht adsorbiert, die Beladung beträgt für beide Kohlenwasserstoffe ca. $0,75 \text{ mmol g}^{-1}$ bei einem Druck von 500 mbar. Steigt der Druck des Ethans über 600 mbar (700 mbar bei Ethen), so tritt eine Veränderung der Struktur auf. Durch das Zusammenschieben der zwei interpenetrierenden Gerüste wird das zugängliche Porenvolumen vergrößert (s. Abbildung 4.41).

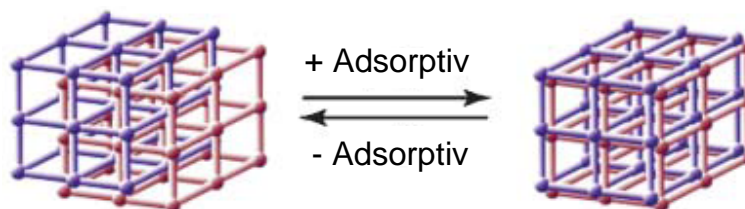


Abbildung 4.41: Modell für die dynamischen Eigenschaften von flexiblen metallorganischen Koordinationspolymeren (nach [81]).

Folglich wird die Adsorptionskapazität des Materials deutlich erhöht. Eine Vergrößerung des Drucks von 600 mbar auf 1000 mbar resultiert bei $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ in der Verdreifung der

Beladung. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 60 °C tritt der Sprung in der Isothermen im gemessenen Druckbereich nicht auf. Bei dieser Temperatur wird das Porensystem vermutlich erst bei höheren Drücken für das Adsorptiv zugänglich.

Durch den Austausch des Kupfers mit Zink in dieser Struktur erhält man das isostrukturelle $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$. Die Adsorptionsisothermen von Ethan und von Ethen an diesem Material weichen im betrachteten Druckbereich deutlich von denen von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ ab (s. Abbildung 4.42). Sie entsprechen dem Typ III nach der IUPAC-Klassifikation und sind typisch für den Fall, wenn die Wechselwirkung zwischen Adsorpt und Adsorbens relativ klein ist. Im Gegensatz zu $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ tritt im untersuchten Druckbereich kein sprunghafter Anstieg der adsorbierten Menge auf, da der Effekt der Porenöffnung vermutlich erst bei höheren Drücken in Erscheinung tritt. Die Kapazität von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ bei 1000 mbar ist relativ klein: es werden bei 20 °C und 1000 mbar nur 0,69 mmol g⁻¹ Ethan und 0,72 mmol g⁻¹ Ethen adsorbiert. Mit 2,0 Gew.-% zeigt $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ die geringste C₂-Adsorption aller untersuchten Adsorbentien. Außerdem wird keiner der beiden C₂-Kohlenwasserstoffe bevorzugt adsorbiert. Betrachtet man das nach Gurvitch berechnete Volumen (0,036 cm³ g⁻¹ bei 20 °C), so fällt auf, dass nur etwa ein Zehntel des verfügbaren Porenvolumens (0,326 cm³ g⁻¹) gefüllt wird. Das Material ist bei einem Druck von 1000 mbar noch nicht gesättigt, da das Porensystem für Ethan und Ethen nur schwer zugänglich und die Diffusion der beiden Adsorptive dadurch offenbar stark behindert ist.

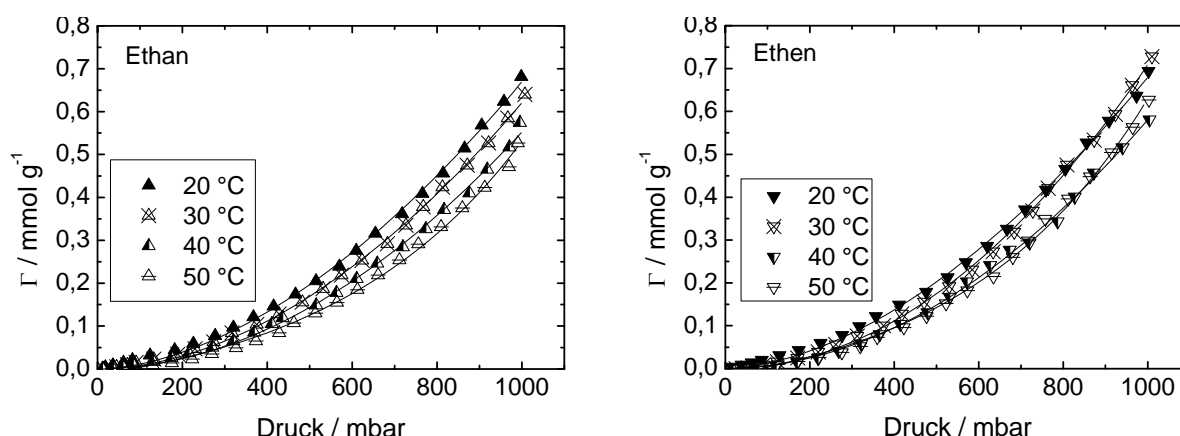


Abbildung 4.42: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Adsorptionsisothermen von Ethan und von Ethen an MIL-53-*hydro* sind in Abbildung 4.43 dargestellt. Es ist bekannt, dass MIL-53 in Abhängigkeit vom Druck und vom Adsorptiv

einen mehr oder weniger stark ausgeprägten sogenannten “Atmungseffekt“ zeigt (vgl. Kapitel 2.2.2.9). Beispielsweise tritt bei der Desorption von Wasser eine Kontraktion des Kanalsystems um 0,5 nm auf. Aufgrund dieses Atmungseffekts wurde eine stufenförmige Adsorptionsisotherme von CO₂ beobachtet [159]. Bei MIL-53-*hydro* lässt sich ein ähnlicher Effekt beobachten: bei 20 °C und einem Ethan-Druck von ca. 100 mbar (200 mbar für Ethen) “öffnet“ sich das Porensystem, so dass die Adsorption anschließend bis zur Plateaubildung stark ansteigt. Der lineare Verlauf der Isothermen bei 60 °C deutet darauf hin, dass bei dieser Temperatur und im untersuchten Druckbereich keine Umlagerung der Struktur zu erwarten ist. Die Beladungen von MIL-53-*hydro* an Ethan (3,00 mmol g⁻¹) und an Ethen (3,06 mmol g⁻¹) bei 20 °C und 1000 mbar sind praktisch identisch und lassen darauf schließen, dass das weder Ethan noch Ethen bevorzugt adsorbiert werden.

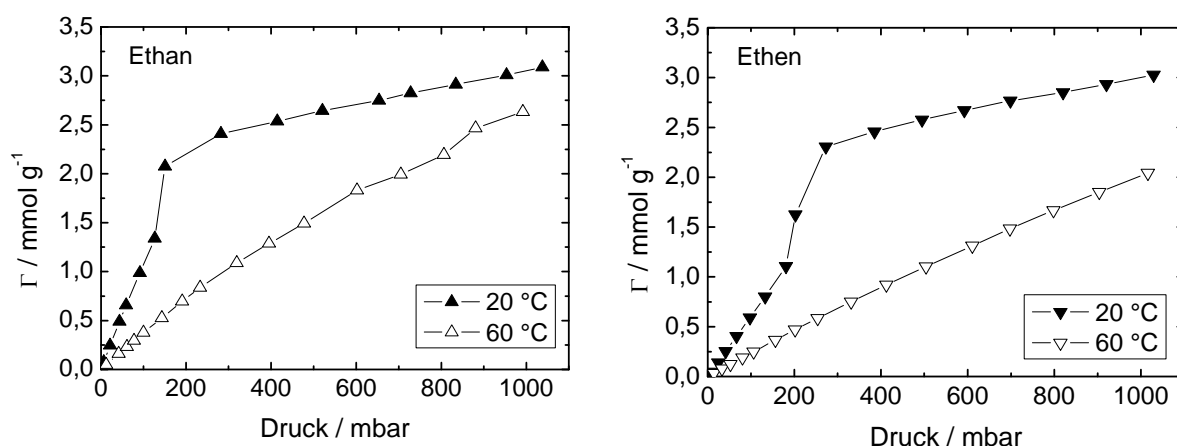


Abbildung 4.43: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an MIL-53-*hydro* bei unterschiedlichen Temperaturen.

Im Vergleich zum MIL-53-*hydro* liegen die Beladungen von MIL-53-*atm* bei den gleichen Bedingungen mit 4,09 mmol g⁻¹ (Ethan) und 3,90 mmol g⁻¹ (Ethen) deutlich höher (s. Abbildung 4.40). Beide Modifikationen zeigen ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten: während bei der hydrothermalen Synthese ein flexibles Material entsteht, fehlen dessen Atmungseffekte bei der atmosphärischen Synthese im untersuchten Druckbereich vollkommen. Am geeignetsten lassen sich die Isothermen von MIL-53-*atm* mit Hilfe von Typ I-Isothermen in der IUPAC-Klassifikation beschreiben. Die Beladung bei 1000 mbar ist etwa 30 % höher als diejenige von MIL-53-*hydro*, obwohl das nach der Stickstoff-Adsorptionsmessung ermittelte Porenvolumen ca. 15 % kleiner ist (vgl. Tabelle 4.4). Dieses Adsorbens besitzt vor allem bei kleineren Drücken eine höhere Affinität gegenüber Ethan, welche jedoch mit zunehmendem Druck verschwindet. Bei Betrachtung der nach der

Stickstoffadsorption und nach Gurvitch berechneten Porenvolumina fällt auf, dass für beide Modifikationen deutlich höhere Beladungen möglich sein sollten.

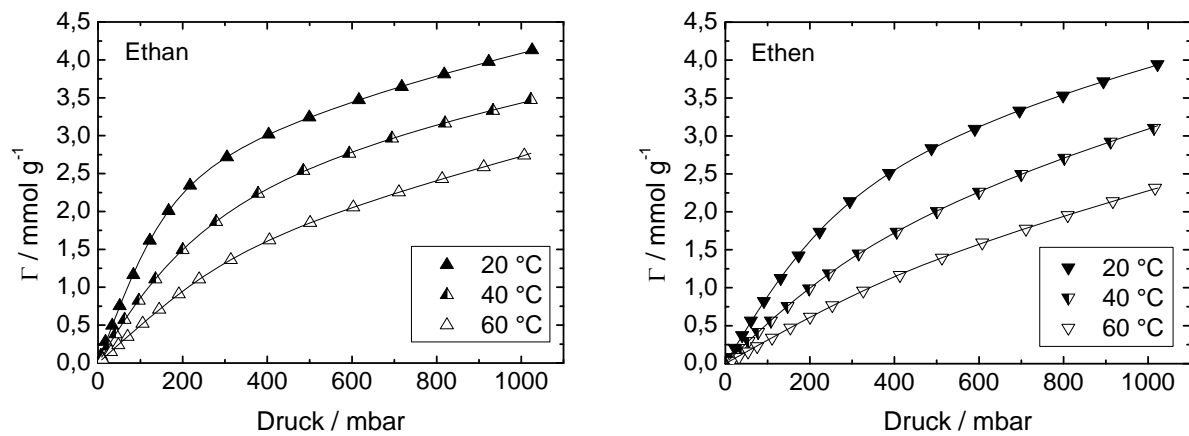


Abbildung 4.44: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an MIL-53-*atm* bei unterschiedlichen Temperaturen.

Abbildung 4.45 zeigt die Adsorptionsisothermen von Ethan und von Ethen an MIL-96. Die Ethan-Isothermen zeigen die für mikroporöse Adsorbentien typischen Verlauf, während die Ethen-Isothermen abgeflachter erscheinen.

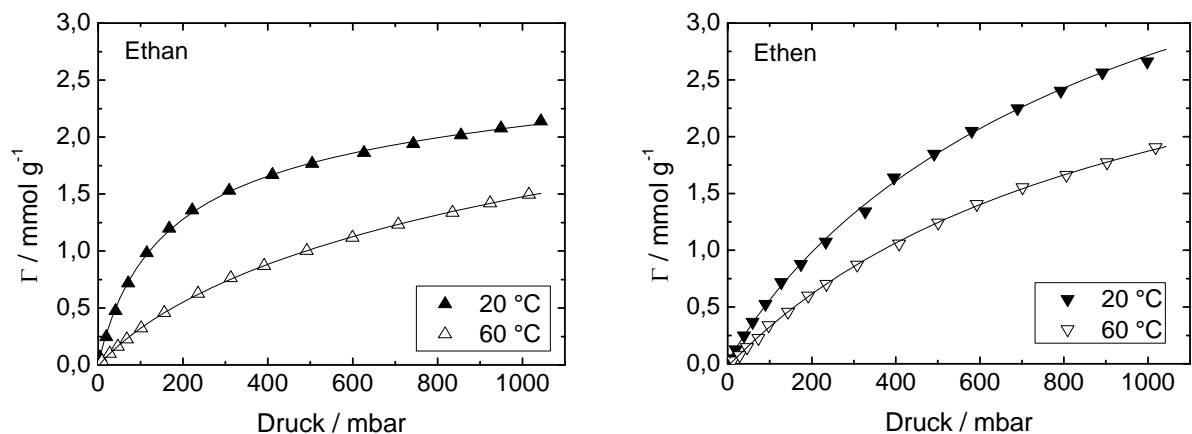


Abbildung 4.45: Adsorptionsisothermen von Ethan (links) und Ethen (rechts) an MIL-96 bei unterschiedlichen Temperaturen.

MIL-96 besitzt somit bei kleinen Drücken eine höhere Affinität gegenüber Ethan, bei 1000 mbar jedoch eine höhere Affinität gegenüber Ethen. Die Adsorptionskapazität erreicht 6,35 Gew.-% für Ethan bzw. 7,49 Gew.-% für Ethen bei einem Druck von 1000 mbar. Das Gurvitch-Volumen ist mit $0,132 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ etwa halb so groß wie das mittels

Stickstoffadsorption gemessene Volumen ($0,227 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Im Vergleich zu den übrigen untersuchten metallorganischen Koordinationspolymeren (mit Ausnahme von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$) ist die Packungsdichte der C_2 -Moleküle in MIL-96 somit deutlich höher.

In Tabelle 4.8 sind die Gleichgewichtsdaten für die Adsorption der C_2 -Kohlenwasserstoffe an den verschiedenen Adsorbentien zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Gleichgewichtsdaten für die Adsorption von Ethan bzw. Ethen an verschiedenen metallorganischen Koordinationspolymeren bei 1000 mbar.

Adsorbens	Adsorptiv	T / °C	Γ / mmol g ⁻¹	Ω / Gew.-%	V_G / cm ³ g ⁻¹
$\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$	Ethan	20	1,5	4,6	0,09
		60	0,8	2,5	0,05
	Ethen	20	1,6	4,6	0,08
		60	0,8	2,4	0,04
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$	Ethan	20	4,2	12,6	0,23
		60	1,6	4,7	0,09
	Ethen	20	2,6	7,4	0,13
		60	0,9	2,5	0,04
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	Ethan	20	2,3	7,0	0,13
		60	0,9	2,7	0,05
	Ethen	20	2,2	6,3	0,11
		60	0,9	2,2	0,04
$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	Ethan	20	0,7	2,1	0,04
		50	0,6	1,7	0,03
	Ethen	20	0,7	2,0	0,04
		50	0,6	1,6	0,03
MIL-53- <i>hydro</i>	Ethan	20	3,0	9,0	0,17
		60	2,0	6,1	0,11
	Ethen	20	3,1	8,6	0,15
		60	2,7	7,4	0,13
MIL-53- <i>atm</i>	Ethan	20	4,1	12,3	0,23
		60	2,7	8,2	0,15
	Ethen	20	3,9	10,9	0,19
		60	2,3	6,4	0,11

MIL-96	Ethan	20	2,1	6,4	0,12
		60	1,5	4,5	0,08
	Ethen	20	2,7	7,5	0,13
		60	1,9	5,3	0,09

4.2.2 Adsorption von Propan und Propen

Die Porenradien von ZSM-58 (0,36 x 0,44 nm) und ZK-5 (0,39 x 0,39 nm) liegen genau in dem Bereich der kritischen Durchmesser von Propan und Propen. Es muss daher beachtet werden, dass es sich vor allem bei den Propan-Isothermen nicht um Gleichgewichtsdaten handelt, da die Gasaufnahme nur sehr langsam erfolgte und somit nicht sichergestellt werden konnte, dass sich bei den eingestellten Drücken das Gleichgewicht vollständig einstellen konnte. Die Adsorptionsisothermen von Propan und Propen an den Zeolithen ZSM-58 (mit $n_{Si}/n_{Al} = \infty$ und $n_{Si}/n_{Al} = 40$) und ZK-5 sind in den Abbildung 4.46, 4.47 und 4.49 dargestellt. An ZSM-58 mit $n_{Si}/n_{Al} = \infty$ wird praktisch keine Propan-Adsorption beobachtet, da die Diffusion aus oben genannten Gründen wahrscheinlich sehr langsam ist. Propan wird zum großen Teil an der äußeren Oberfläche adsorbiert. Propen wird deutlich besser adsorbiert, aber die adsorbierte Stoffmenge ist immer noch relativ gering.

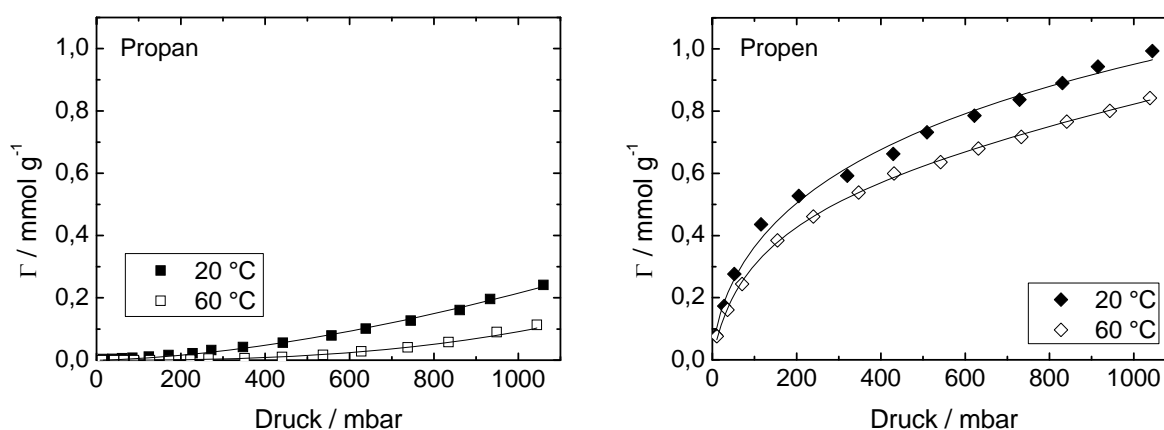


Abbildung 4.46: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an ZSM-58 mit $n_{Si}/n_{Al} = \infty$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Aluminiumhaltiger ZSM-58 adsorbiert bei 20 °C ca. die doppelte Stoffmenge an Propen wie das aluminiumfreie ZSM-58. Ursache hierfür ist vermutlich die polare innere Oberfläche

veränderte sowie das höhere Porenvolumen der aluminiumhaltigen Struktur von ZSM-58 (vgl. Tabelle 4.2).

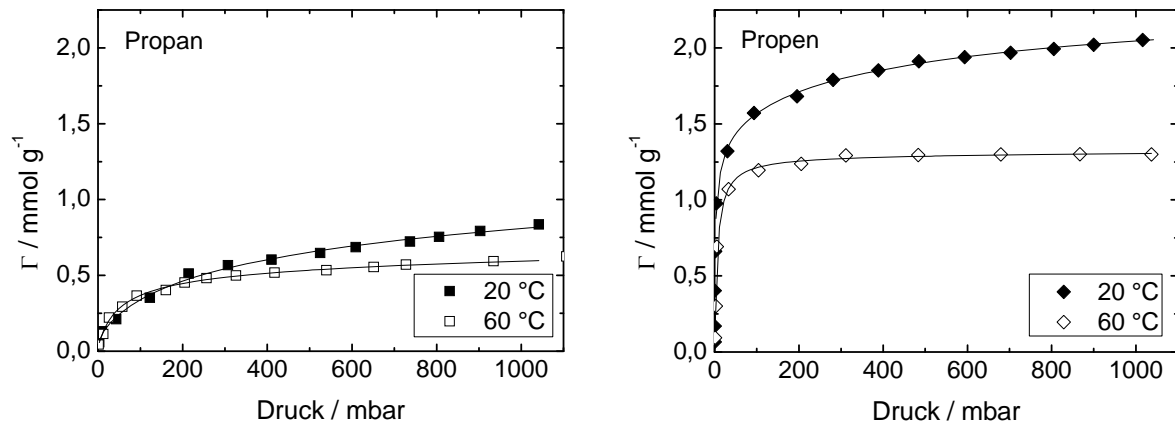


Abbildung 4.47: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an ZSM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Aufgrund der näherungsweise kreisrunden Porenöffnung von ZK-5, im Gegensatz zur elliptischen Porenöffnung von ZSM-58, kann Propan wahrscheinlich leichter in das Porensystem diffundieren (s. Abbildung 4.48).



Abbildung 4.48: Porenöffnung von ZSM-58 (links) und von ZK-5 (rechts) (übernommen aus [53] (S. 109 u. S. 181)). Die Durchmesser sind in Å angegeben. Zum Vergleich: Die kritischen Durchmesser von Propan bzw. Propen betragen 4,5 Å bzw. 4,3 Å.

Die adsorbierte Stoffmenge an Propan ist mit ZK-5 deutlich höher als mit ZSM-58. Auffallend ist die höhere Beladung beider Kohlenwasserstoffe in ZK-5 bei steigender Temperatur. Dies ist wahrscheinlich auf ein höheres Diffusionsvermögen bei höherer Temperatur zurückzuführen: da die kritischen Durchmesser beider Komponenten sehr nahe an der Abmessung der Porenöffnung liegen ist die Zugänglichkeit zu den Poren beschränkt.

Bedingt durch die Änderung der Bindungswinkel in Propan beträgt die Energiebarriere bei dessen Durchgang durch die 8-Ring-Porenöffnung ca. 70-90 kJ mol⁻¹ [24]. Eine Temperaturerhöhung bewirkt somit eine Verbesserung der Diffusion des Propans. Außerdem spielt die Orientierung der Kohlenwasserstoffmoleküle beim Durchgang durch das Porenfenster und bei der Diffusion von einem Käfig zum nächsten eine Rolle [20]. Im Vergleich zu Ethan und Ethen werden die C₃-Kohlenwasserstoffe an ZSM-58 und ZK-5 deutlich schlechter adsorbiert.

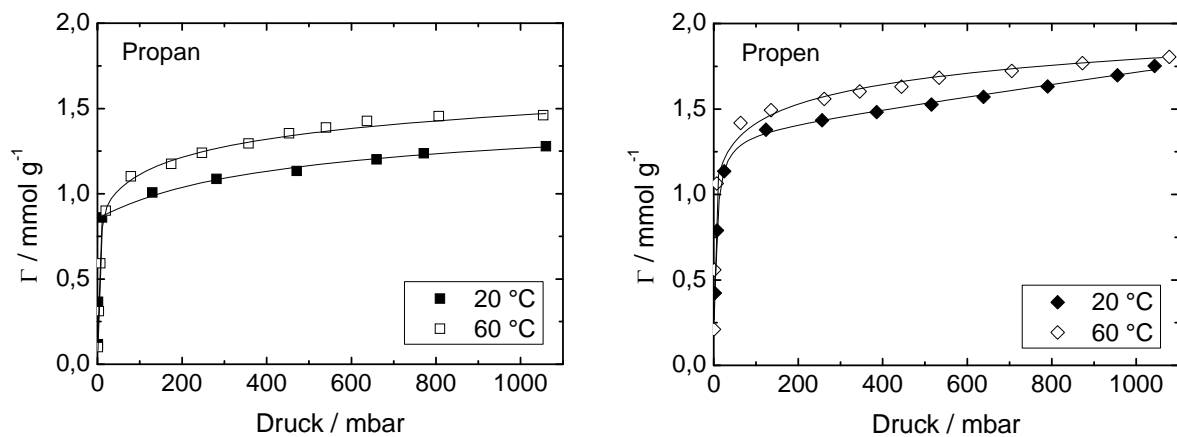


Abbildung 4.49: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an ZK-5 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die im Rahmen dieser Arbeit zu Vergleichszwecken untersuchte Aktivkohle adsorbiert bei 1000 mbar und 20 °C mehr Propen ($\Gamma = 6,42$ mmol g⁻¹) als Propan ($\Gamma = 4,07$ mmol g⁻¹) und besitzt eine deutlich höhere Kapazität als die untersuchten Zeolithe (s. Abbildung 4.50).

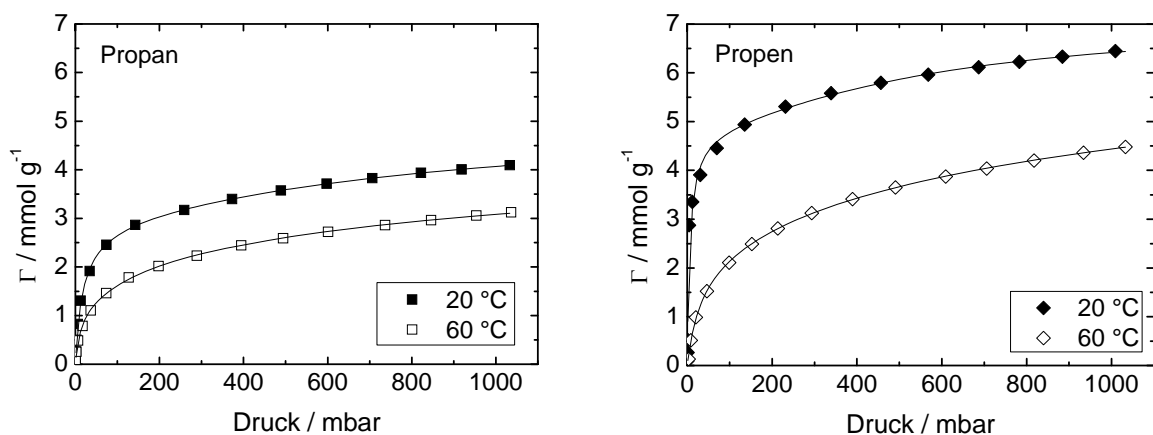


Abbildung 4.50: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an Aktivkohle bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Adsorptionsisothermen von Propan und Propen bei 20 °C und 60 °C entsprechen dem Typ I nach der IUPAC-Klassifikation und sind typisch für mikroporöse Adsorbentien.

In Tabelle 4.9 sind die Gleichgewichtsdaten für die Adsorption von Propen an den verschiedenen Adsorbentien zusammengefasst.

Tabelle 4.9: Adsorption von Propen an unterschiedlichen Zeolithen und Aktivkohle bei 1000 mbar.

Adsorbens	T / °C	Γ / mmol g ⁻¹	Ω / Gew.-%	V_G / cm ³ g ⁻¹
ZSM-58	20	1,0	4,2	0,04
$n_{Si}/n_{Al} = \infty$	60	0,8	3,4	0,03
ZSM-58	20	2,1	8,8	0,08
$n_{Si}/n_{Al} = 40$	60	1,3	5,5	0,05
ZK-5	20	1,7	7,2	0,07
$n_{Si}/n_{Al} = 1,4$	60	1,8	7,6	0,07
Aktivkohle	20	6,4	26,9	0,25
	60	4,4	18,5	0,16

Die Abbildungen 4.51 und 4.52 zeigen die Adsorption von Propan und von Propen an Cu₃(btc)₂. Sowohl die Propan- als auch die Propen-Isothermen steigen bei niedrigen Drücken und tiefen Temperaturen fast steil bis zur jeweiligen Maximalbeladung, wobei dieser Effekt bei Propen noch stärker ausgeprägt ist als mit Propan. Dieses Verhalten tritt bei starken Wirt-Gast- Wechselwirkungen auf, wie beispielsweise zwischen der π -Bindung des Alkens und der freien Kupfer-Koordinationsstelle oder den aromatischen Ringen im Gerüst. Über den gesamten Druckbereich liegt die adsorbierte Alken-Stoffmenge über der Alkan-Stoffmenge. Bei 1000 mbar nehmen die adsorbierten Ethan- und Propan- bzw. Ethen- und Propen-Stoffmengen ähnliche Werte an.

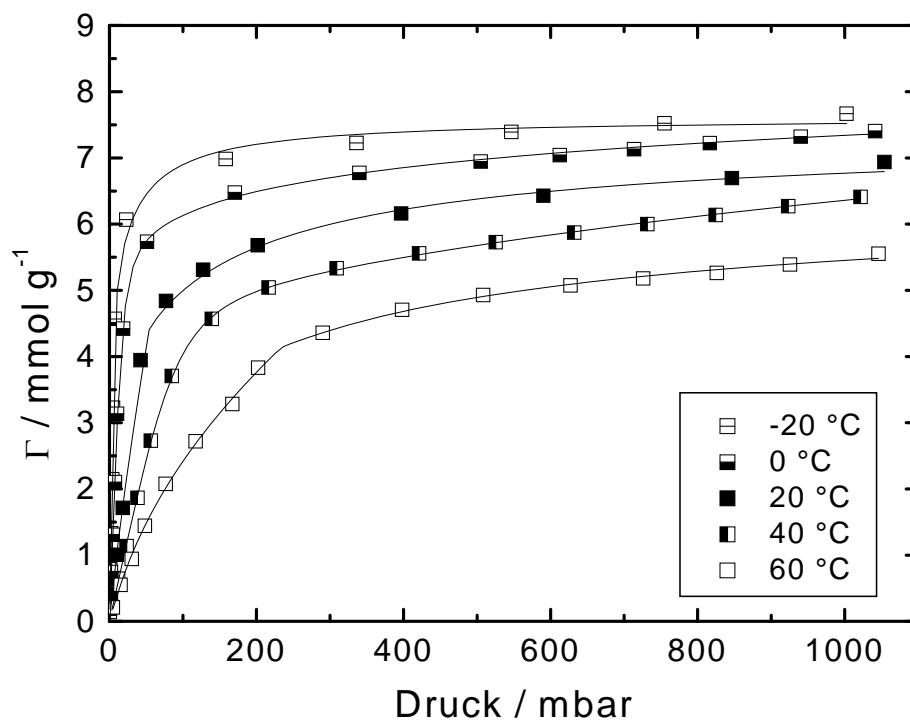


Abbildung 4.51: Adsorptionsisothermen von Propan an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

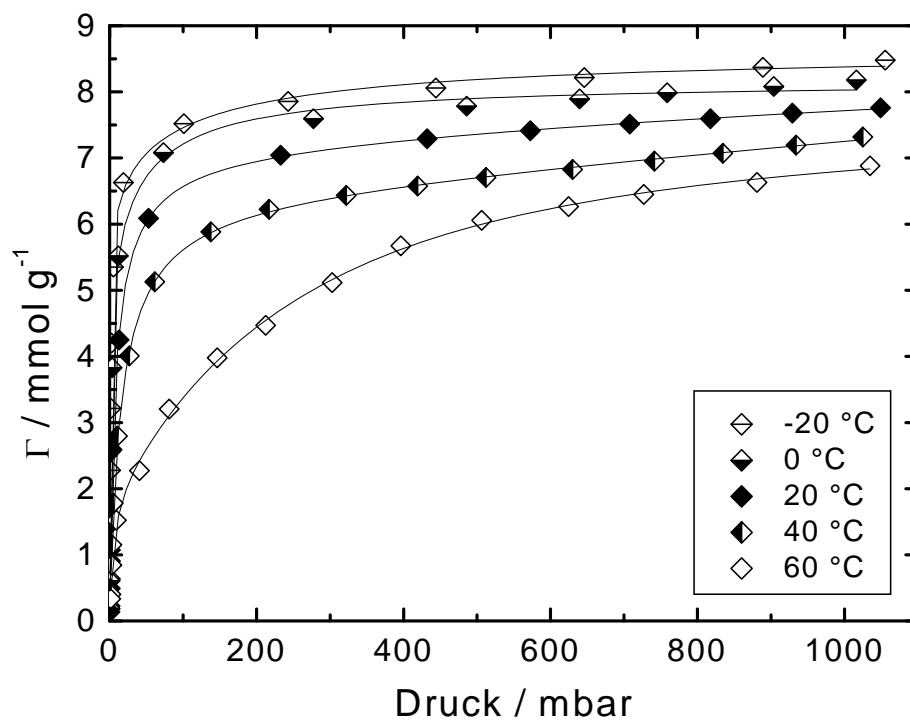


Abbildung 4.52: Adsorptionsisothermen von Propen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Beladungen mit Propan (34,0 Gew.-% bei -20 °C und 1000 mbar) und Propen (35,8 Gew.-% bei -20 °C und 1000 mbar) (vgl. Tabelle 4.10), unterscheiden sich aufgrund der höheren Molmasse der C₃-Kohlenwasserstoffe von den Ethan- (23,8 Gew.-% bei -20 °C und 1000 mbar) und Ethen-Beladungen (24,1 Gew.-% bei -20 °C und 1000 mbar). Im Gegensatz zu den C₂-Adsorptionsisothermen kann bei den C₃-Isothermen eine Plateau-Bildung beobachtet werden. Dieser Effekt ist auf eine Sättigung des Porenvolumens von Cu₃(btc)₂ bei deutlich kleineren Drücken zurückzuführen. Aufgrund der höheren Beladung mit Propan bzw. Propen als mit Ethan bzw. Ethen ist davon auszugehen, dass die größeren C₃-Kohlenwasserstoffe im Porensystem von Cu₃(btc)₂ dichter gepackt werden als die C₂-Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 4.10: Gleichgewichtsdaten für die Adsorption von Propan und Propen an Cu₃(btc)₂ bei 1000 mbar.

Adsorptiv	T / °C	Γ / mmol g ⁻¹	Ω / Gew.-%	V _G / cm ³ g ⁻¹
Propan	-20	7,7	34,0	0,59
	0	7,4	32,6	0,56
	20	6,9	30,4	0,52
	40	6,4	28,2	0,49
	60	5,5	24,3	0,42
Propen	-20	8,5	35,8	0,59
	0	8,2	34,5	0,57
	20	7,7	32,4	0,53
	40	7,3	30,7	0,50
	60	6,8	28,6	0,47

Cu₃(btc)₂ besitzt für Propen bei niedrigen Drücken eine höhere Selektivität, welche bei steigenden Drücken und Temperaturen schnell abnimmt. Eine Propan/Propen-Trennung scheint bei kleinen Partialdrücken am effektivsten realisierbar. Die hohe Affinität gegenüber dem Alken zeigt sich auch bei der Adsorption von Ethen und tritt entsprechend ebenfalls bei den C₄-Kohlenwasserstoffen auf (s. Kapitel 4.2.3).

Eine hohe Selektivität für Propen wird an Cu₂(*m*-bdc)₂, welches ebenfalls eine freie Kupferkoordinationsstelle besitzt, beobachtet (s. Abbildung 4.53). Der starke Anstieg der Isothermen bei niedrigen Drücken belegt die starke Wechselwirkung zwischen Adsorpt und

Adsorbens. Während die adsorbierten Ethan- und Ethen-Stoffmengen bei 1000 mbar fast identisch sind (vgl. Abbildung 4.38), unterscheiden sich diejenigen von Propan ($\Gamma = 1,1 \text{ mmol g}^{-1}$) und Propen ($\Gamma = 1,9 \text{ mmol g}^{-1}$) um 42 %. Somit sollte auf der Basis der Adsorptionsisothermen bei den C_3 -Kohlenwasserstoffen, im Gegensatz zu Ethan/Ethen, eine effektive Propan/Propen-Trennung prinzipiell möglich sein.

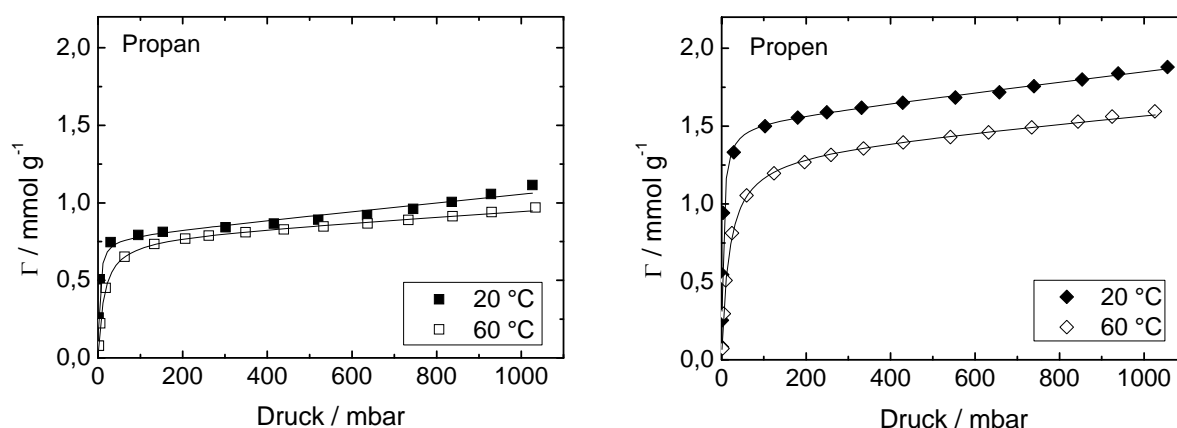


Abbildung 4.53: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an $\text{Cu}_2(\text{m-bdc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Bei $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ ist der Isothermenverlauf von Propan und von Propen wesentlich flacher als bei $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (s. Abbildung 4.54).

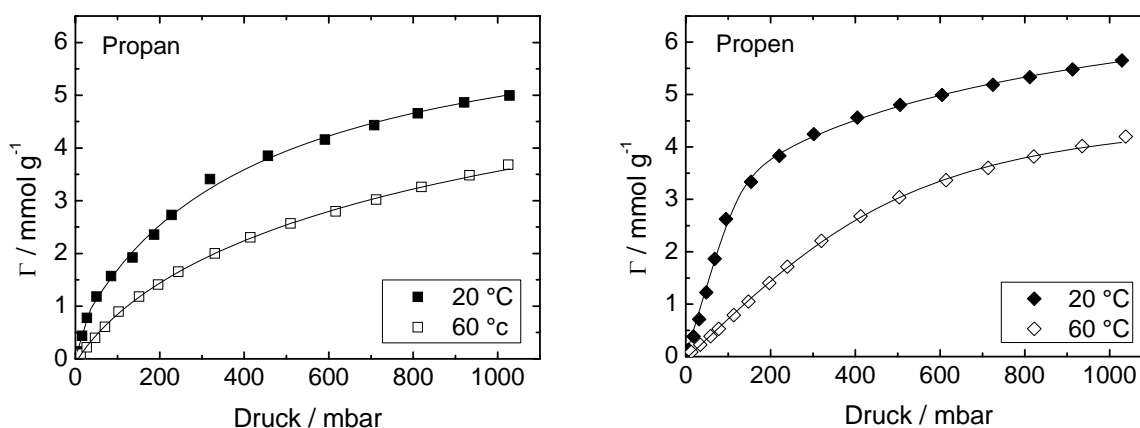


Abbildung 4.54: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Obwohl $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ vergleichbar große Porenabmessungen wie $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ aufweist, liegt hier, unter anderem aufgrund der fehlenden freien Kupfer-Koordinationsstellen, eine

schwächere Wechselwirkung zwischen Gastmolekülen und Wirtsystem vor. $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ besitzt eine höhere Affinität für Propen als für Propan und adsorbiert bei 1000 mbar 5,0 mmol g^{-1} Propan bzw. 5,6 mmol g^{-1} Propen.

Sowohl $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ als auch das isostrukturelle $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ zeigen einen stufenförmigen Isothermenverlauf (s. Abbildungen 4.55 und 4.56), welcher wahrscheinlich nicht durch eine bimodale Porenradienverteilung verursacht wird, sondern auf eine Umwandlung der Porengeometrie bei Einwirkung eines äußeren Drucks zurückzuführen ist. Während der Adsorption von Propan und Propen tritt diese Umwandlung bei wesentlich niedrigeren Drücken auf, als bei der Adsorption von Ethan und Ethen. Ein erstes Plateau bei 20 °C wird für Propan an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ zwischen 20 und 100 mbar beobachtet, danach steigt die Isotherme sprunghaft an und verläuft zwischen 250 und 1000 mbar praktisch linear. Der sprunghafte Anstieg der Propen-Isotherme erfolgt bei einem höheren Druck (ca. 500 mbar), außerdem ist die adsorbierte Propen-Stoffmenge über den gesamten Druckbereich für beide gemessenen Temperaturen niedriger als die Propan-Stoffmenge.

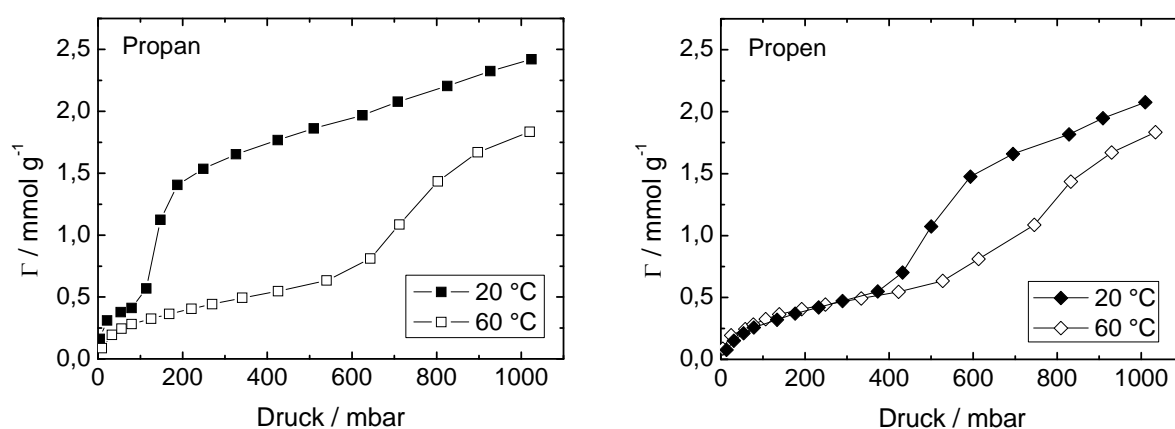


Abbildung 4.55: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Im Gegensatz zu $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ findet an $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ bei kleinen Drücken praktisch keine Adsorption in den Mikroporen statt. Erst ab einem Druck von 700 mbar für Propan (20 °C) bzw. einem Druck von 300 mbar für Propen (20 °C) steigt die adsorbierte Stoffmenge deutlich an. Ein sigmoidaler Verlauf der Isothermen wird u. a. bei Systemen mit großem Porenradius beobachtet. In solchen Systemen überwiegen die Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen, und die S-förmige Adsorptionsisotherme resultiert aus der Anordnung der Adsorptmoleküle, wie beispielsweise bei Silicalit-1/Heptan und $\text{AlPO}_4\text{-5}$ /Methan [160,

161]. Der Sprung in den Adsorptionsisothermen wird im Falle von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ durch den “gate-opening“-Effekt verursacht, der durch eine strukturelle Umlagerung vom nichtporösen zu einem porösen Zustand erzeugt wird. In diesem Zusammenhang wird der Druck, bei dem das Material für die Gastmoleküle zugänglich wird, als “gate-opening“-Druck (P_{go}) bezeichnet. Mit steigender Temperatur nehmen die P_{go} -Werte sowohl für Propan als auch für Propen ab.

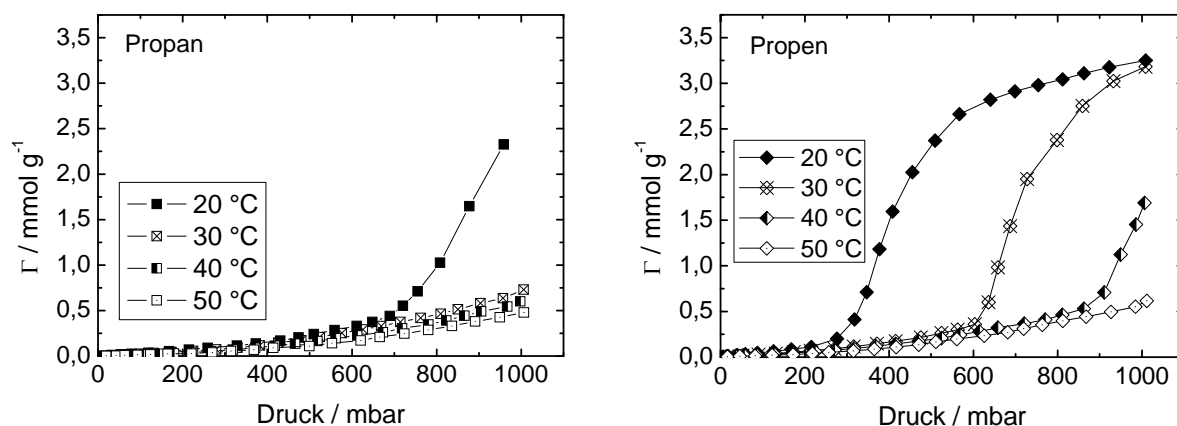


Abbildung 4.56: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Mit MIL-53-*hydro* als Adsorbens tritt ein ähnlicher Effekt auf: die Adsorptionsisothermen zeigen einen stufenartigen Anstieg (s. Abbildung 4.57). Dieser Effekt wird speziell bei MIL-53 nach *Loiseau et al.* als “Atmungseffekt“ bezeichnet (vgl. Kapitel 2.2.3.9), der sehr ähnlich zum “gate-opening“-Effekt ist. Hierbei handelt es sich wie beim “gate-opening“-Effekt ebenfalls um eine Umlagerung der Porenstruktur: während des Adsorptionsprozesses wandelt sich die enge Porenstruktur (np, **n**arrow **p**ore) zur ausgedehnten Struktur (lp, **l**arge **p**ore) um. Während der Adsorption von CO_2 an MIL-53 wurde dieser Atmungseffekt beobachtet [162, 163]. Die Umlagerung von der engen zur ausgedehnten Struktur tritt für Propen bei einem Druck von 400 mbar (20 °C) und für Propan erst bei Drücken über 1000 mbar auf.

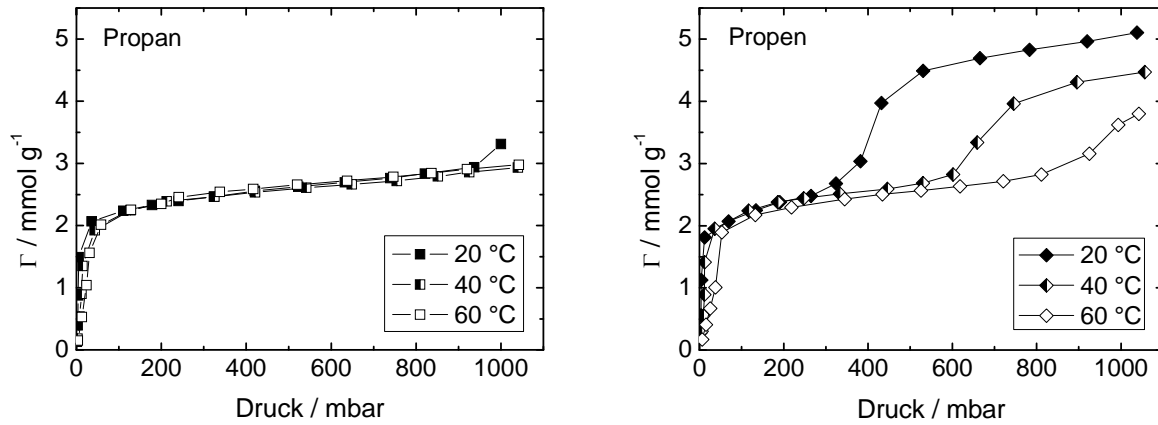


Abbildung 4.57: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an MIL-53-*hydro* bei unterschiedlichen Temperaturen.

Im Gegensatz zu MIL-53-*hydro* weist der MIL-53-*atm* typische Typ I Adsorptionsisothermen auf, wobei kein stufenförmiger Verlauf auftritt (s. Abbildung 4.58). In diesem Adsorbens findet möglicherweise keine Umwandlung der Struktur statt und im gesamten Druckbereich muss somit die lp-Form vorliegen. Die bevorzugte Adsorption von Propen könnte eine Propan/Propen-Trennung ermöglichen.

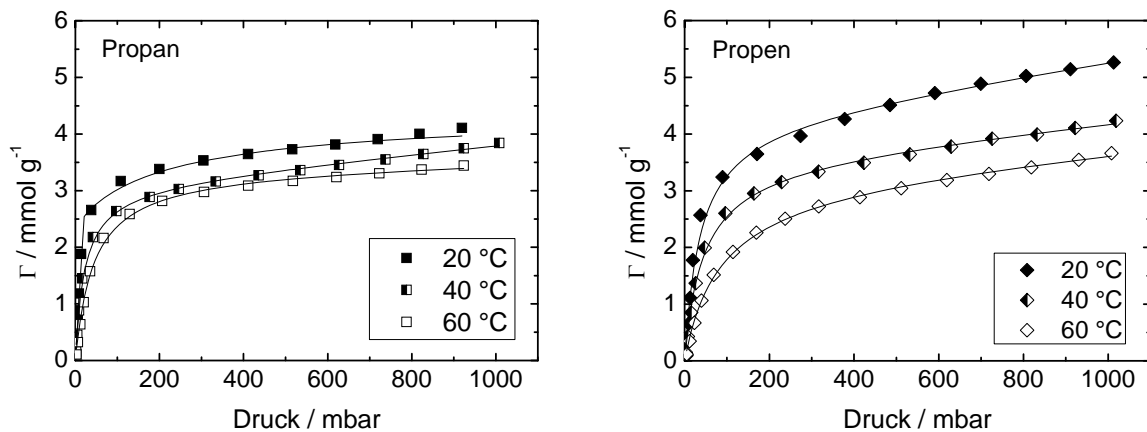


Abbildung 4.58: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an MIL-53-*atm* bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Adsorptionsisothermen von Propan und Propen an MIL-96 entsprechen dem für mikroporöse Adsorbentien charakteristischen Typ I nach der IUPAC-Klassifikation, und unterscheiden sich bei der gleichen Temperatur nur unwesentlich voneinander.

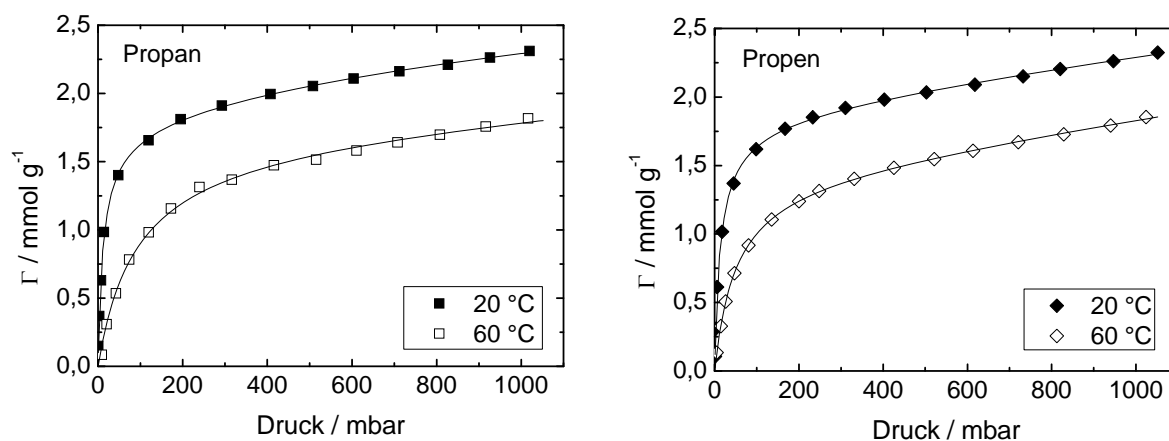


Abbildung 4.59: Adsorptionsisothermen von Propan (links) und Propen (rechts) an MIL-96 bei unterschiedlichen Temperaturen.

In Tabelle 4.11 sind die Gleichgewichtsdaten für die Adsorption der C₃-Kohlenwasserstoffe an den verschiedenen Adsorbentien zusammengefasst.

Tabelle 4.11: Gleichgewichtsdaten für die Adsorption von Propan und Propen an verschiedenen metallorganischen Koordinationspolymeren bei 1000 mbar.

Adsorbens	Adsorptiv	T / °C	Γ / mmol g ⁻¹	Ω / Gew.-%	V_G / cm ³ g ⁻¹
Cu ₂ (m-bdc) ₂	Propan	20	1,1	4,9	0,08
		60	1,0	4,4	0,08
	Propen	20	1,9	8,0	0,13
		60	1,6	6,7	0,12
Cu ₂ (bdc) ₂ (dabco)	Propan	20	5,0	22,1	0,38
		60	3,6	15,9	0,27
	Propen	20	5,6	23,6	0,39
		60	4,1	17,3	0,31
Cu ₂ (bdc) ₂ (bpy)	Propan	20	2,4	10,6	0,18
		60	1,8	7,9	0,14
	Propen	20	2,1	8,8	0,14
		60	1,8	7,6	0,13
Zn ₂ (bdc) ₂ (bpy)	Propan	20 ⁽¹⁾	1,8	7,9	0,14
		50	0,5	2,2	0,04
	Propen	20	3,2	13,5	0,22
		50	0,6	2,5	0,04

MIL-53- <i>hydro</i>	Propan	20	3,3	14,6	0,25
		60	2,9	12,8	0,22
	Propen	20	5,1	21,5	0,35
		60	3,6	15,1	0,27
MIL-53- <i>atm</i>	Propan	20	4,1	18,1	0,31
		60	3,4	15,0	0,26
	Propen	20 ⁽¹⁾	5,3	22,3	0,37
		60	3,7	15,6	0,28
MIL-96	Propan	20	2,3	10,1	0,17
		60	1,8	7,9	0,14
	Propen	20	2,3	9,7	0,16
		60	1,8	7,6	0,13

4.2.3 Adsorption von *n*-Butan und 1-Buten

Die kritischen Durchmesser von *n*-Butan und 1-Buten liegen über den Abmessungen der 8-Ring-Porenöffnungen von ZSM-58 und ZK-5. Die Adsorption von *n*-Butan und 1-Buten an den untersuchten Zeolithen erfolgte daher wie erwartet nur sehr langsam, so dass sich im Rahmen der Adsorptionsmessungen kein Gleichgewicht einstellen konnte. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Diskussion der Adsorption der C₄-Kohlenwasserstoffe an diesen 8-Ring-Zeolithen verzichtet.

Die Affinität der Aktivkohle gegenüber dem Alken (im Vergleich zum Alkan) ist bei den C₄-Komponenten schwächer ausgeprägt als bei den C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffen (s. Abbildung 4.58 4.60). Bei einem Druck von 1000 mbar und 20 °C werden 4,4 mmol g⁻¹ *n*-Butan bzw. 4,6 mmol g⁻¹ 1-Buten adsorbiert.

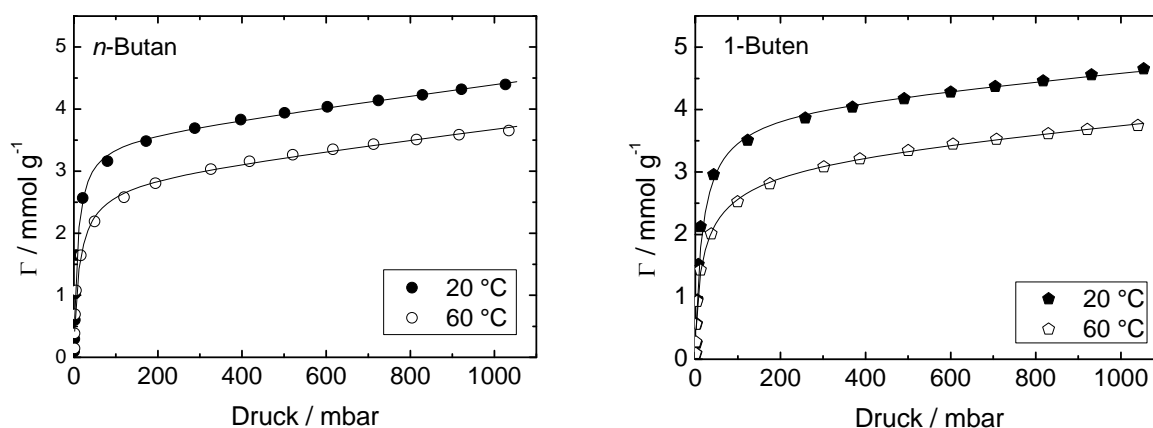


Abbildung 4.60: Adsorptionsisothermen von *n*-Butan (links) und 1-Buten (rechts) an Aktivkohle bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Abbildungen 4.61 und 4.62 zeigen die Adsorptionsisothermen von *n*-Butan und 1-Buten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. Im Vergleich zu den C_2 - und C_3 - Adsorptionsisothermen ist der Anstieg der C_4 -Isothermen bei niedrigen Drücken deutlicher steiler und verläuft fast horizontal bei höheren Drücken. Die kritischen Temperaturen von *n*-Butan (125 °C) und von 1-Buten (146 °C) sind höher als diejenigen der entsprechenden C_2 - und C_3 -Komponenten. Das bedeutet, *n*-Butan und 1-Buten besitzen bei gleicher Temperatur einen geringeren Dampfdruck als Ethan, Ethen, Propan und Propen und kondensieren schneller auf der Oberfläche des Adsorbens.

Bereits bei niedrigen Drücken erfolgt die Füllung der Poren, bei höheren Drücken ist das Adsorbens gesättigt und die Isothermen verlaufen horizontal. $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ besitzt bei der Adsorption der C_4 -Kohlenwasserstoffe analog zu den C_2 - und C_3 -Isothermen bei allen Temperaturen und über den gesamten gemessenen Druckbereich eine höhere Affinität gegenüber dem Alken. Die adsorbierten Stoffmengen von *n*-Butan ($\Gamma = 6,1 \text{ mmol g}^{-1}$) und 1-Buten ($\Gamma = 7,0 \text{ mmol g}^{-1}$) bei 1000 mbar und 20 °C sind kleiner als diejenigen von Ethan ($\Gamma = 8,0 \text{ mmol g}^{-1}$) und Ethen ($\Gamma = 8,5 \text{ mmol g}^{-1}$) bzw. Propan ($\Gamma = 7,7 \text{ mmol g}^{-1}$) und Propen ($\Gamma = 8,5 \text{ mmol g}^{-1}$). Betrachtet man die massenmäßigen Beladungen und die Gurvitch-Volumina, so wird deutlich, dass die C_4 -Adsorptive im Vergleich mit den C_2 - und C_3 - Alkanen / Alkenen am besten adsorbiert werden und die höchste Dichte im Adsorbat aufweisen. Die Gleichgewichtsdaten für die Adsorption von *n*-Butan und 1-Buten an $\text{C}_3(\text{btc})_2$ sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst.

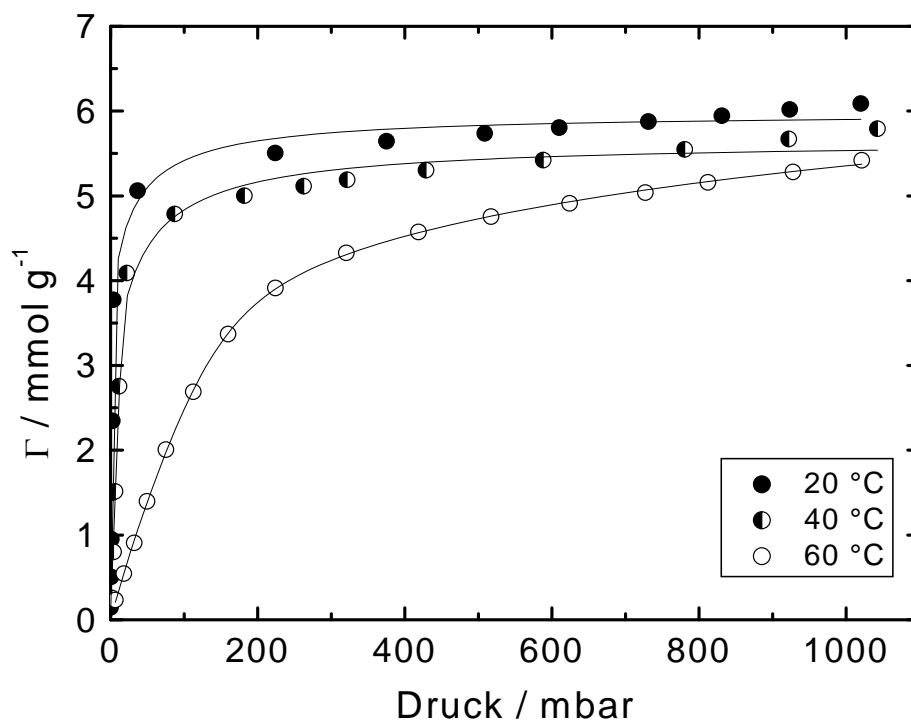


Abbildung 4.61: Adsorptionsisothermen von *n*-Butan an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

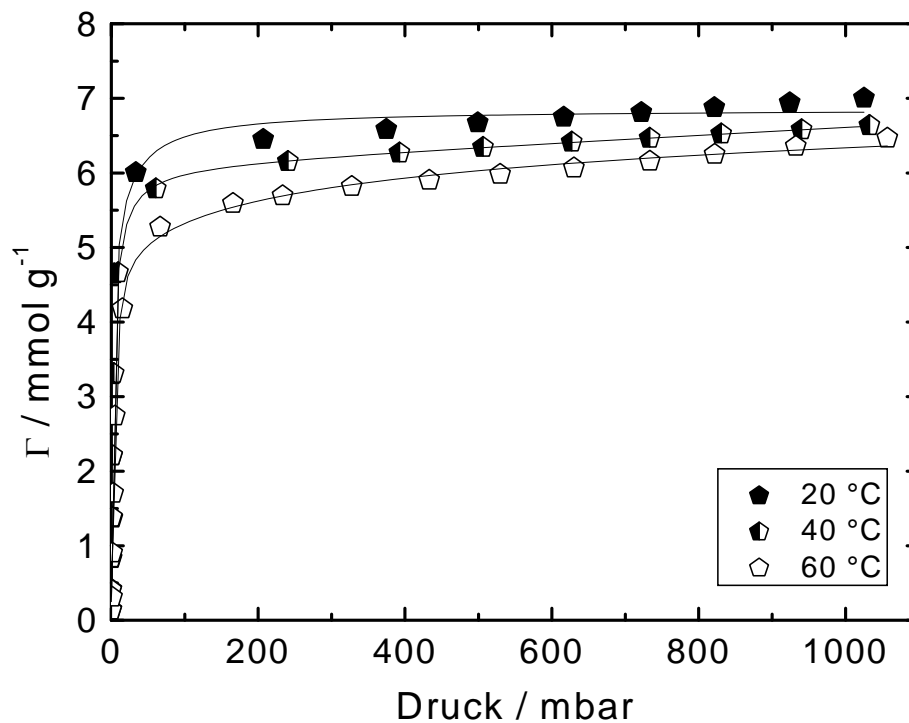


Abbildung 4.62: Adsorptionsisothermen von 1-Buten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Tabelle 4.12: Gleichgewichtsdaten für die Adsorption von *n*-Butan und 1-Buten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 1000 mbar.

Adsorptiv	T / °C	Γ / mmol g ⁻¹	Ω / Gew.-%	V_G / cm ³ g ⁻¹
<i>n</i> -Butan	20	6,1	35,4	0,59
	40	5,8	33,7	0,56
	60	5,4	31,4	0,50
1-Buten	20	7,0	39,3	0,63
	40	6,6	37,0	0,59
	60	6,4	35,9	0,57

Die Adsorptionsisothermen von *n*-Butan und 1-Buten an $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ unterscheiden sich nur unwesentlich von den C_3 -Adsorptionsisothermen (vgl. Abbildungen 4.63 und 4.53). Den steilen Anstieg der adsorbierten Stoffmenge bei niedrigen Drücken und die anschließende Plateau-Bildung beobachtet man auch bei der Adsorption von Propan und von Propen. Mit 1,2 mmol g⁻¹ bzw. 1,8 mmol g⁻¹ für *n*-Butan bzw. 1-Buten und 1,1 mmol g⁻¹ bzw. 1,9 mmol g⁻¹ für Propan bzw. Propen bei 20 °C und 1000 mbar sind die Beladungen mit den C_3 - und C_4 -Alkanen bzw. mit den C_3 - und C_4 -Alkenen fast identisch. Eine *n*-Butan/1-Buten-Trennung sollte demnach vor allem bei niedrigen Partialdrücken möglich sein.

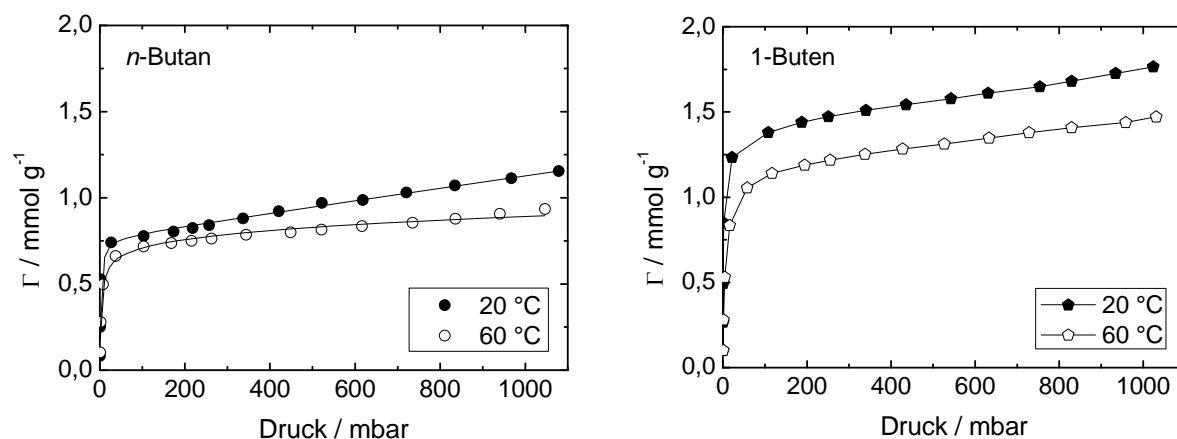


Abbildung 4.63: Adsorptionsisothermen von *n*-Buten (links) und 1-Buten (rechts) an $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Mit steigender C-Zahl der Adsorptive nehmen die Adsorptionsisothermen an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ einen immer steileren Verlauf an (s. Abbildung 4.64). Dies hängt wie im Falle von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ mit der kritischen Temperatur und dem Dampfdruck der Adsorptive zusammen. Die C_4 -Kohlenwasserstoffe kondensieren bei niedrigeren Drücken als die C_2 - oder

C₃-Adsorptive. Aus diesem Grund tritt bei C₄ im Gegensatz zu Ethan, Ethen, Propan und Propen eine Plateau-Bildung auf. Der Vergleich von Porenvolumen (0,576 cm³ g⁻¹) und Gurvitch-Volumen (0,494 cm³ g⁻¹) deutet ebenfalls auf eine Sättigung hin. Neben den unterschiedlichen Dampfdrücke der Adsorptive kann aber auch eine Kontraktion der Struktur, wie es für Cu₂(bdc)₂(dabco) beschrieben wurde, für das beobachtete Adsorptionsverhalten verantwortlich sein. Die Struktur ist zu einem gewissen Grad abhängig vom Gastmolekül und kontrahiert z.B. bei der Adsorption von Benzol. Die flexible Struktur des hydrophoben Cu₂(bdc)₂(dabco) bewirkt, dass die Packungsdichte von Methanol in den Poren höher ist als diejenige von Ethanol [104, 164].

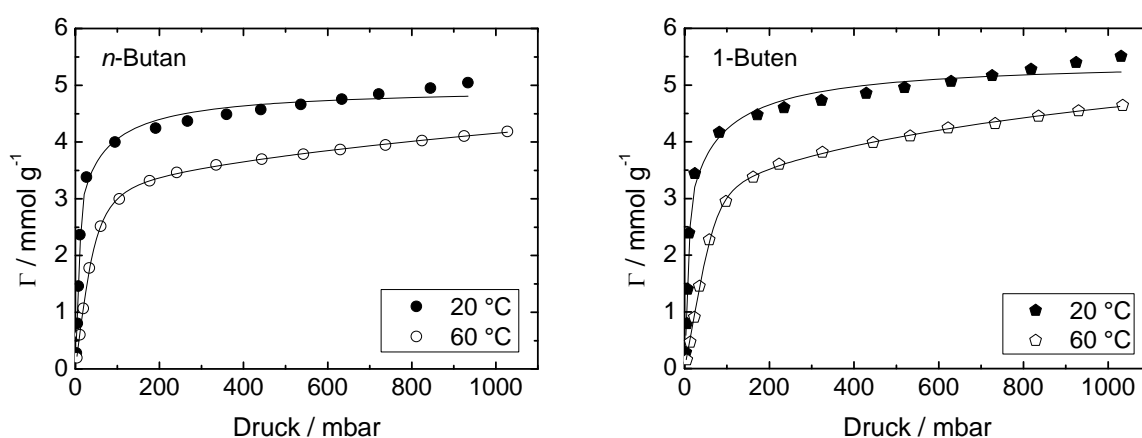


Abbildung 4.64: Adsorptionsisothermen von *n*-Butan (links) und 1-Buten (rechts) an Cu₂(bdc)₂(dabco) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Das Öffnen der Poren verschiebt sich bei Cu₂(bdc)₂(bpy) mit zunehmender C-Zahl der Adsorptive zu immer kleineren Drücken (s. Abbildung 4.65). Die Öffnung der Struktur erfolgt für *n*-Butan und 1-Buten in einem Druckbereich der unterhalb von 15 mbar liegt (bei 20 °C). Der stufenartige Anstieg der Isothermen kann folgendermaßen erklärt werden: Nach der Adsorption einer anfänglichen Menge an Adsorptiv bewirkt die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung ein Zusammenschrumpfen der Kanäle, was sich an der Plateau-Bildung im Druckbereich von 25 bis 100 mbar bei 60 °C beobachten lässt. Durch die Erhöhung des Drucks wird eine erneute Öffnung der Poren erzwungen, so dass die Adsorption wieder ansteigt, bis Cu₂(bdc)₂(bpy) gesättigt ist. Die adsorbierten C₄-Stoffmengen sind bei gleichen Bedingungen höher als die adsorbierten C₂- und C₃-Stoffmengen. Das Gurvitch-Volumen von 0,231 cm³ g⁻¹ für *n*-Butan deutet darauf hin, dass das Porenvolumen bei 1000 mbar und 20 °C praktisch vollständig gefüllt ist ($V_P = 0,240$ cm³ g⁻¹).

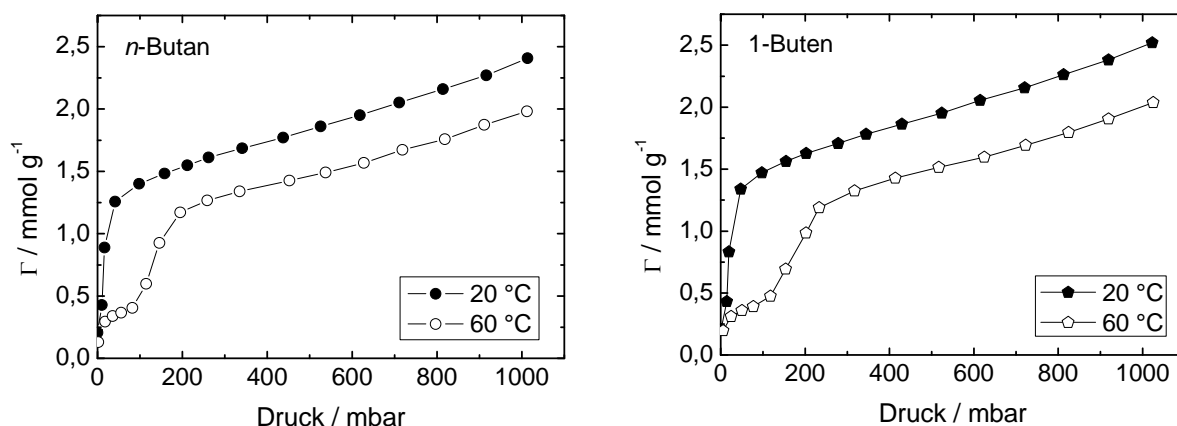


Abbildung 4.65: Adsorptionsisothermen von n -Butan (links) und 1-Buten (rechts) an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Ein ähnlicher Effekt tritt bei dem isostrukturellen Material $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ auf (s. Abbildung 4.66). Im Gegensatz zu $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ ist das Porensystem bei diesem Material bei niedrigen Drücken verschlossen und adsorbiert keine Gastmoleküle. Der Druck P_{go} , (Index go: „gate opening“) bei dem $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ porös wird, steigt mit steigender Temperatur: während bei einer Temperatur von 20 °C für das Adsorptiv n -Butan 115 mbar ausreichen, bedarf es bei 50 °C einem Druck von über 600 mbar um das Porensystem zu öffnen. $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ erreicht bei der Adsorption der C_4 -Kohlenwasserstoffe einen hohen Sättigungsgrad: Gurvitch-Volumen ($0,299 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 20 °C n -Butan) und Porenvolumen ($0,326 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) sind fast identisch. Im Vergleich zu den C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffen ist der Druck P_{go} bei der Adsorption von C_4 -Kohlenwasserstoffen deutlich geringer.

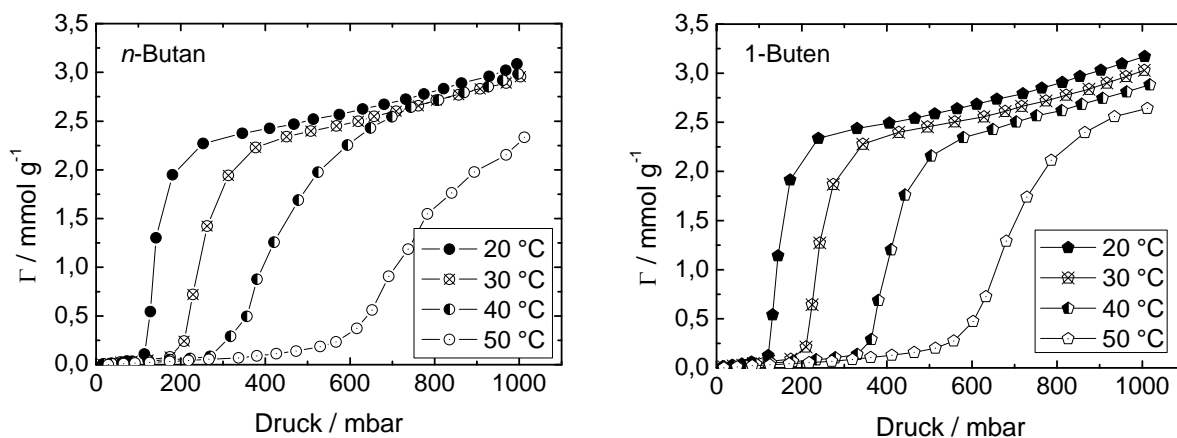


Abbildung 4.66: Adsorptionsisothermen von n -Butan (links) und 1-Buten (rechts) an $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Es besteht ein ausgeprägter Zusammenhang zwischen dem Druck P_{go} , bei dem der “gate-opening“-Effekt auftritt, und der Komponente, die im Material adsorbiert wird. Die Abhängigkeit des Wertes von P_{go} von der zu adsorbierenden Komponente wurde von *Tanaka et al.* untersucht, indem Ar, O₂ und N₂ an dem flexiblen MOF Cd(bpndc)(bpy) (bpndc = benzophenon-4,4'-dicarboxylat) untersucht wurde [87]. Der Druck P_{go} nimmt mit steigender Siedetemperatur ab (O₂ > Ar > N₂), so dass ein Zusammenhang zwischen der Öffnung der Struktur und der intermolekularen Wechselwirkung der zu adsorbierenden Komponente angenommen wird. Ein ähnlicher Effekt tritt bei dem hier untersuchten Zn₂(bdc)₂(bpy) auf, bei dem der Druck P_{go} ebenfalls mit steigender Siedetemperatur des Adsorptivs abnimmt.

Die Adsorptionsisothermen von *n*-Butan und 1-Buten an MIL-53-*hydro* sind in Abbildung 4.67. dargestellt. Im Vergleich zu den C₂- und C₃-Adsorptiven ist der Druck bei *n*-Butan und 1-Buten, bei dem die Stufe in der Adsorptionsisotherme auftritt, niedriger. Wie weiter oben beschrieben (s. Kapitel 4.2.2) besitzt die Struktur bei Abwesenheit von Gastmolekülen die lp-Form mit einer hohen Porosität, die sich während der Adsorption von einigen Molekülen zur np-Form mit geringerem Porenvolumen umlagert, und bei Adsorption von weiteren Molekülen wieder in die lp-Form übergeht.

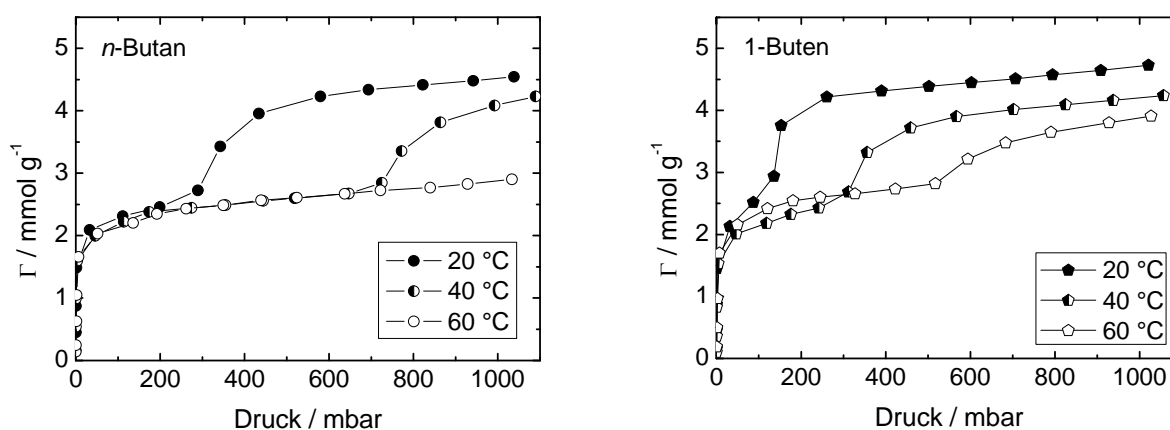


Abbildung 4.67: Adsorptionsisothermen von *n*-Butan (links) und 1-Buten (rechts) an MIL-53-*hydro* bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Umwandlung von der np- zur lp-Form tritt bei dem C₄-Alken bei kleineren Drücken als beim C₄-Alkan auf, d. h. das Adsorbens geht mit 1-Buten eine stärkere Wechselwirkung als mit *n*-Butan ein. Die erhöhte Affinität gegenüber dem Alken wurde auch bei der Adsorption der C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe beobachtet.

Typische Typ-I Isothermen treten bei der Adsorption von C4-Kohlenwasserstoffen an MIL-53-*atm* auf (s. Abbildung 4.68). Im Gegensatz zur hydrothermalen Synthese liefert die atmosphärische Synthese ein Material, das scheinbar keine Umwandlung der Struktur in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Gastmolekül durchläuft. Die starke Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkung bewirkt einen starken Anstieg der adsorbierten Stoffmengen im niedrigen Druckbereich, welche sich jedoch nur unwesentlich von den adsorbierten Stoffmengen im hydrothermal hergestelltem Material bei 1000 mbar unterscheiden.

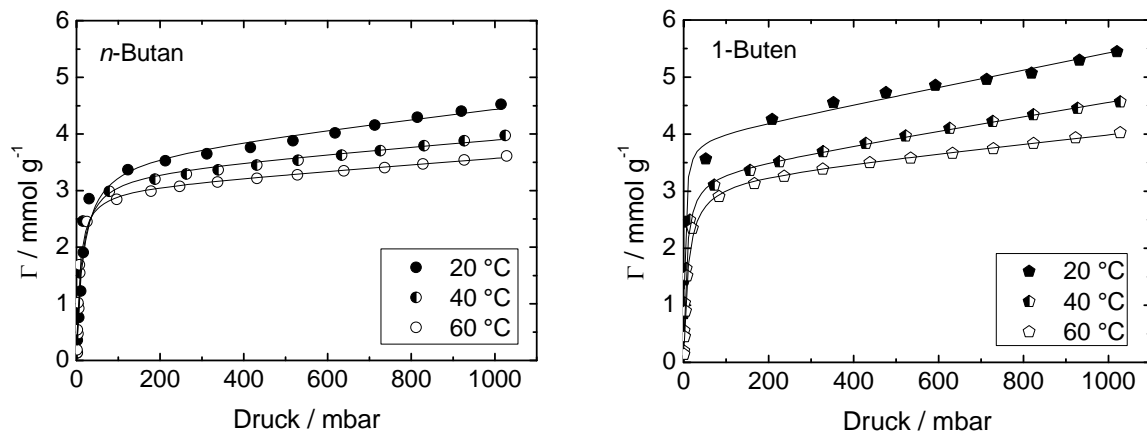


Abbildung 4.68: Adsorptionsisothermen von *n*-Butan (links) und 1-Buten (rechts) an MIL-53-*atm* bei unterschiedlichen Temperaturen.

Abbildung 4.69 veranschaulicht das Adsorptionsverhalten von MIL-96 für *n*-Butan bzw. 1-Buten. Obwohl in der Literatur beschrieben wird, dass bei Raumtemperatur fast kein Methan an MIL-96 adsorbiert wird, weist das in der vorliegenden Arbeit hergestellte Material eine merkliche Adsorptionsfähigkeit auf.

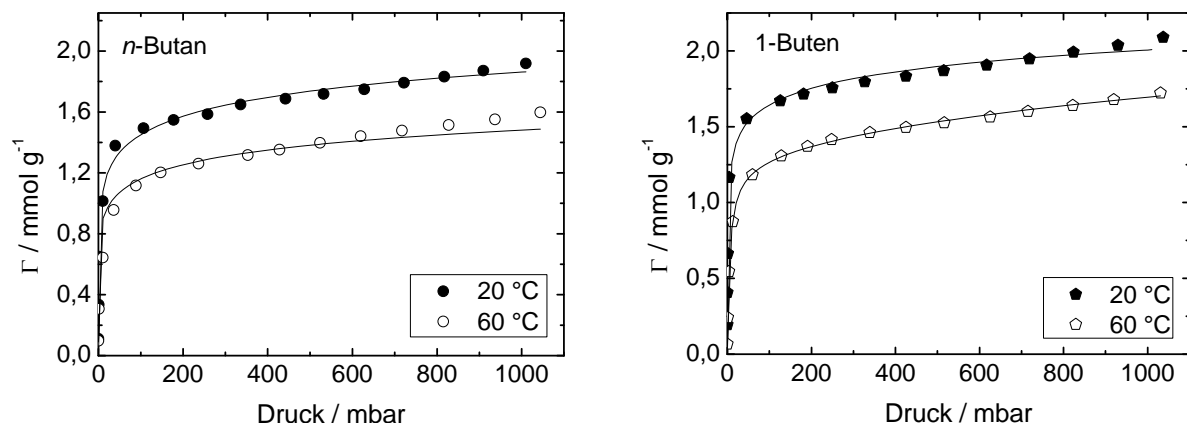


Abbildung 4.69: Adsorptionsisothermen von *n*-Butan (links) und 1-Buten (rechts) an MIL-96 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Das in der Literatur beschriebene Adsorptionsverhalten wird jedoch auf das in den Poren gebundene Wasser zurückgeführt [133]. Weder der Verlauf der Isothermen, noch die adsorbierten Stoffmengen beider Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich signifikant, d. h. das Material besitzt keine besonders ausgeprägte Affinität gegenüber einem der beiden Adsorptive.

In Tabelle 4.13 sind die Gleichgewichtsdaten für die Adsorption der C₃-Kohlenwasserstoffe an den verschiedenen Adsorbentien zusammengefasst.

Tabelle 4.13: Gleichgewichtsdaten für die Adsorption von *n*-Butan und 1-Buten an ausgewählten Adsorbentien bei 1000 mbar.

Adsorbens	Adsorptiv	T / °C	Γ / mmol g ⁻¹	Ω / Gew.-%	V _G / cm ³ g ⁻¹
Aktivkohle	<i>n</i> -Butan	20	4,4	25,6	0,43
		60	3,6	17,4	0,29
	1-Buten	20	4,6	25,8	0,41
		60	3,7	20,8	0,33
Cu ₂ (<i>m</i> -bdc) ₂	<i>n</i> -Butan	20	1,2	7,0	0,12
		60	0,9	5,2	0,09
	1-Buten	20	1,8	10,1	0,17
		60	1,5	8,4	0,14
Cu ₂ (bdc) ₂ (dabco)	<i>n</i> -Butan	20	5,0	29,1	0,48
		60	4,2	24,4	0,41
	1-Buten	20	5,5	30,9	0,49
		60	4,6	25,8	0,41
Cu ₂ (bdc) ₂ (bpy)	<i>n</i> -Butan	20	2,4	13,9	0,23
		60	2,0	11,6	0,19
	1-Buten	20	2,5	14,0	0,22
		60	2,0	11,2	0,18
Zn ₂ (bdc) ₂ (bpy)	<i>n</i> -Butan	20	3,1	18,0	0,30
		50	2,3	13,4	0,22
	1-Buten	20	3,2	18,0	0,29
		50	2,6	14,6	0,23

MIL-53- <i>hydro</i>	<i>n</i> -Butan	20	4,5	26,1	0,43
		60	2,9	16,9	0,28
	1-Buten	20	4,7	26,4	0,42
		60	3,9	21,9	0,35
MIL-53- <i>atm</i>	<i>n</i> -Butan	20	4,5	26,2	0,44
		60	3,6	20,9	0,35
	1-Buten	20	5,4	30,3	0,48
		60	4,0	22,4	0,36
MIL-96	<i>n</i> -Butan	20	1,9	11,0	0,18
		60	1,6	9,3	0,16
	1-Buten	20	2,1	11,8	0,19
		60	1,7	9,5	0,15

4.2.4 Modellierung der Einkomponenten-Adsorptionsisothermen

Das Adsorptionsgleichgewicht ist die wichtigste Information zum Verständnis eines Adsorptionsprozesses. Eine Typ I-Isotherme kann allgemein folgendermaßen beschrieben werden: bei sehr kleinen Konzentrationen wird zunächst ein linearer Anstieg beobachtet (Henry'sches Gesetz). Bei weiter ansteigender Konzentration wird der Anstieg zunehmend schwächer und die Beladung nähert sich schließlich einem Grenzwert, der von Langmuir als monomolekulare Bedeckung der Oberfläche gedeutet wird. Mathematisch lassen sich die erhaltenen experimentellen Daten durch verschiedene Isothermenmodelle wiedergeben. In diesem Kapitel werden zwei gängige Modelle vorgestellt, mit Hilfe derer das Adsorptionsgleichgewicht mit guter Genauigkeit berechnet werden kann. Beispielhaft wird die Adsorption der C₂-, C₃ und C₄- Alkane und Alkene an Cu₃(btc)₂ modelliert.

Langmuir-Modell

Das klassische Langmuir-Modell ist eine Zwei-Parameter-Gleichung, die in der Praxis sehr häufig angewendet wird. Es gelten folgende Annahmen [135]:

- alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig
- alle Adsorptionsplätze können besetzt werden

- es treten keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf
- es findet eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche statt

Unter diesen Annahmen gilt für ein dynamisches Gleichgewicht, dass die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten gleich sein müssen. Die klassische Langmuir-Gleichung berechnet sich folgendermaßen:

$$\Gamma = \Gamma_s \frac{bp}{1 + bp} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Dabei ist Γ_s die Stoffmenge, die einer vollständigen Bedeckung entspricht, und b ist die Langmuir-Konstante.

Sips-Modell

Bei dem empirischen Sips-Modell handelt es sich um eine erweiterte Langmuir-Gleichung mit einem zusätzlichen Parameter “ t “ [137]:

$$\Gamma = \Gamma_s \frac{(bp)^{\frac{1}{t}}}{1 + (bp)^{\frac{1}{t}}} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Bei $t = 1$ geht die Sips-Gleichung in die Langmuir-Gleichung für ideale Oberflächen über. Der Parameter t kann als Maß für die Heterogenität betrachtet werden. Die Heterogenität kann dabei vom Adsorbens oder vom Adsorbat stammen. Je stärker t von eins abweicht, desto heterogener ist das System.

Die mit Hilfe beider Modelle angepassten experimentellen Daten bei 20 °C sind in Abbildung 4.70 dargestellt. Die Adsorptionsisothermen können sowohl mit dem Langmuir- als auch mit dem Sips-Modell beschrieben werden. Das klassische Langmuir-Modell gibt die experimentellen Isothermen von *n*-Butan und 1-Buten im Bereich von 50 mbar besser als das Sips-Modell wieder. Für alle anderen Komponenten werden die Isothermen durch das Sips-Modell besser beschrieben. Vor allem im Sättigungsbereich werden die experimentell ermittelten Isothermen jedoch von keinem der beiden Modelle zufriedenstellend wiedergegeben.

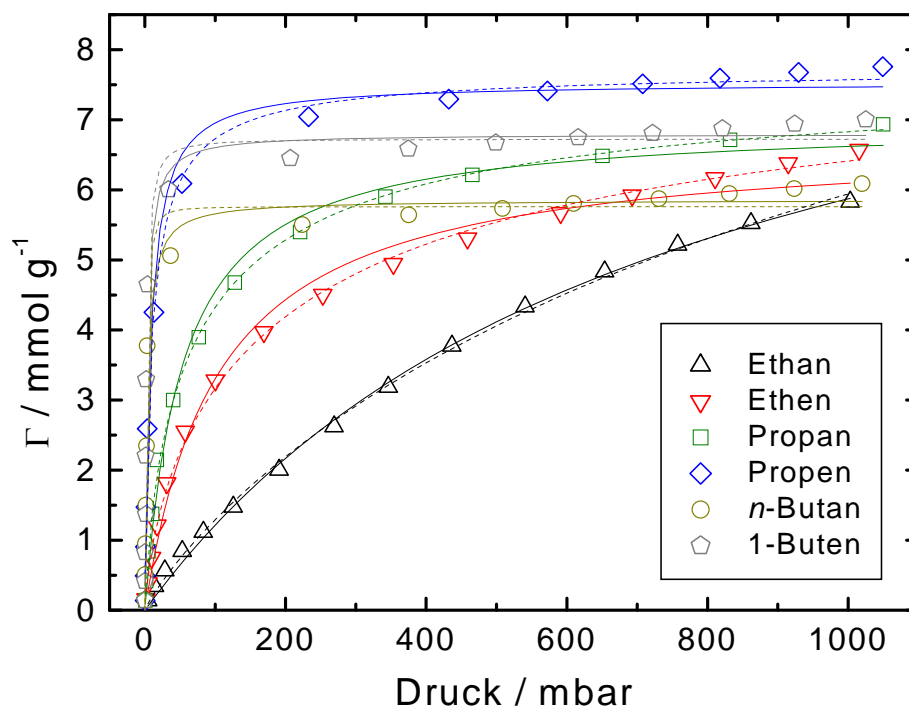


Abbildung 4.70: Adsorptionsisothermen von C₂-, C₃-, und C₄-Alkanen und Alkenen an Cu₃(btc)₂. Die Punkte sind die experimentell ermittelten Daten, die durchgängigen Linien entsprechen der dazugehörigen Anpassung nach dem Langmuir- und die gestrichelten Linien nach dem Sips-Modell.

Aus den Anpassungen wurden die Maximalbeladungen und die zugehörigen Konstanten ermittelt. Die Daten sind in den Tabellen 4.14 und 4.15 zusammengefasst. In Tabelle 4.14 sind auch die zugehörigen Henry-Konstanten aufgeführt, die der Steigung der Langmuir-Gleichung bei einem Druck von $p = 0$ mbar entsprechen. Sie charakterisieren die Wechselwirkung zwischen Adsorpt und Adsorbens und können mit Hilfe der folgenden Gleichung abgeschätzt werden [20]:

$$K_H = \Gamma_s b \quad \text{Gleichung 4-4}$$

Der Parameter b der Langmuir- und der Sips-Gleichung, der ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorpt und Adsorbens ist, weist bei allen Kohlenwasserstoffen eine starke Temperaturabhängigkeit auf und nimmt bei steigender Temperatur ab. Die mittels Sips-Modell berechneten Werte für b unterscheiden sich nur wenig von denen des Langmuir-Modells und sind für die Alkene größer als für die Alkane. Dies deutet auf eine höhere Wechselwirkung der Oberfläche mit den Alkenen als mit den Alkanen hin.

Tabelle 4.14: Parameter der Langmuir-Gleichungen für die Adsorption von C₂-, C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen an Cu₃(btc)₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.

	T / °C	Γ_s / mmol g ⁻¹		$b \cdot 10^{-3}$ / mbar ⁻¹		$K_H \cdot 10^{-2}$ / mmol g ⁻¹ mbar ⁻¹	
		Alkan	Alken	Alkan	Alken	Alkan	Alken
C ₂	-20	9,7	8,3	4,1	15,2	4,0	12,5
	0	10,9	7,3	1,7	9,7	1,9	7,1
	20	10,3	6,9	1,3	9,1	1,4	6,2
	40	15,0	6,8	0,5	4,4	0,7	3,0
	60	7,5	6,5	0,8	2,8	0,6	1,8
C ₃	-20	7,6	8,2	136,6	309,6	103,4	252,9
	0	7,3	7,9	66,0	267,6	48,9	210,9
	20	7,0	7,5	18,8	120,6	13,1	90,8
	40	6,8	7,0	11,9	53,3	8,1	37,7
	60	6,3	7,3	6,7	9,3	4,2	6,8
C ₄	20	5,9	6,8	289,8	342,1	169,6	232,6
	40	5,6	6,4	73,8	325,4	41,3	208,6
	60	6,2	6,1	6,8	132,2	4,1	81,0

Der Parameter n_s entspricht der vollständigen Sättigung des Adsorbens und kann mit Hilfe der Langmuir- bzw. der Sips-Gleichung berechnet werden. Obwohl das Sips-Modell die Daten besser anpasst, sind die mit diesem Modell berechneten n_s -Werte für Ethan bei 40 °C ($\Gamma_s = 51,2$ mmol g⁻¹) und 60 °C ($\Gamma_s = 130,1$ mmol g⁻¹) deutlich höher als die experimentell ermittelten. Das Langmuir-Modell liefert im Fall von Ethan bessere Ergebnisse.

Die Henry-Konstante K_H ist ein Maß für die Stärke der Adsorption. Der Wert von K_H hängt von den Eigenschaften des Adsorpts und des Adsorbens ab. Mit Hilfe der Gleichung 4-4 lassen sich die K_H -Werte abschätzen. Sie nehmen mit steigender Temperatur ab. Die Wechselwirkung zwischen Adsorpt und Adsorbens ist für die Alkene stärker als für die Alkane. Sowohl b als auch K_H und somit auch die Wechselwirkung zwischen Adsorpt und Adsorbens nehmen mit steigender C-Zahl des Adsorptivs zu.

Tabelle 4.15: Parameter der Sips-Gleichungen für die Adsorption von C₂-, C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen an Cu₃(btc)₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.

	T / °C	Γ_s / mmol g⁻¹		b·10⁻³ / mbar⁻¹		t	
		Alkan	Alken	Alkan	Alken	Alkan	Alken
C ₂	-20	10,04	15,30	3,75	1,48	1,05	2,22
	0	10,37	14,01	1,94	1,06	0,96	2,03
	20	13,47	8,50	0,76	4,81	1,15	1,40
	40	51,17	8,22	0,07	2,70	1,17	1,24
	60	130,1	8,40	0,01	1,49	1,36	1,24
C ₃	-20	7,35	8,05	163,46	346,56	0,69	0,83
	0	7,18	7,95	69,89	247,31	0,87	1,09
	20	7,77	7,75	13,45	101,18	1,31	1,22
	40	6,39	7,39	13,82	43,88	0,81	1,26
	60	5,99	11,51	7,56	2,16	0,88	1,87
C ₄	20	5,76	6,73	363,25	385,79	0,78	0,60
	40	5,38	6,49	88,43	300,91	1,16	0,68
	60	5,71	6,13	8,09	132,06	1,00	0,84

Der Parameter t der Sips-Gleichung zeigt für alle Kohlenwasserstoffe eine Abweichung von 1 an, was ein Zeichen für eine mehr oder weniger stark ausgeprägte energetische Heterogenität der Oberfläche bzw. des Adsorpts ist.

Da bei Adsorbentien mit Strukturumwandlungen Sprünge in den Adsorptionsisothermen auftreten, muss jeder Ast der Isothermen einzeln angepasst werden [163]. Abbildung 4.71 zeigt exemplarisch die Adsorptionsisothermen von *n*-Butan (bei 20 °C) bzw. 1-Buten an MIL-53-*hydro* (bei 60 °C). MIL-53-*hydro* kann, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben in Abhängigkeit vom Gastmolekül und vom Druck die np- oder die lp-Form annehmen. Da die günstigste gastfreie Struktur die lp-Form ist, muss bei kleinen Drücken ein Übergang lp → np stattfinden, welcher in dieser Arbeit nicht beobachtet werden konnte (vermutlich aufgrund der zu großen Abstände zwischen den einzelnen Messpunkten), jedoch von *Sales et al.* mittels CO₂-Adsorption nachgewiesen wurde [165]. Mit Hilfe des Langmuir-Modells können die beiden Teile der Isothermen zufriedenstellend angepasst werden.

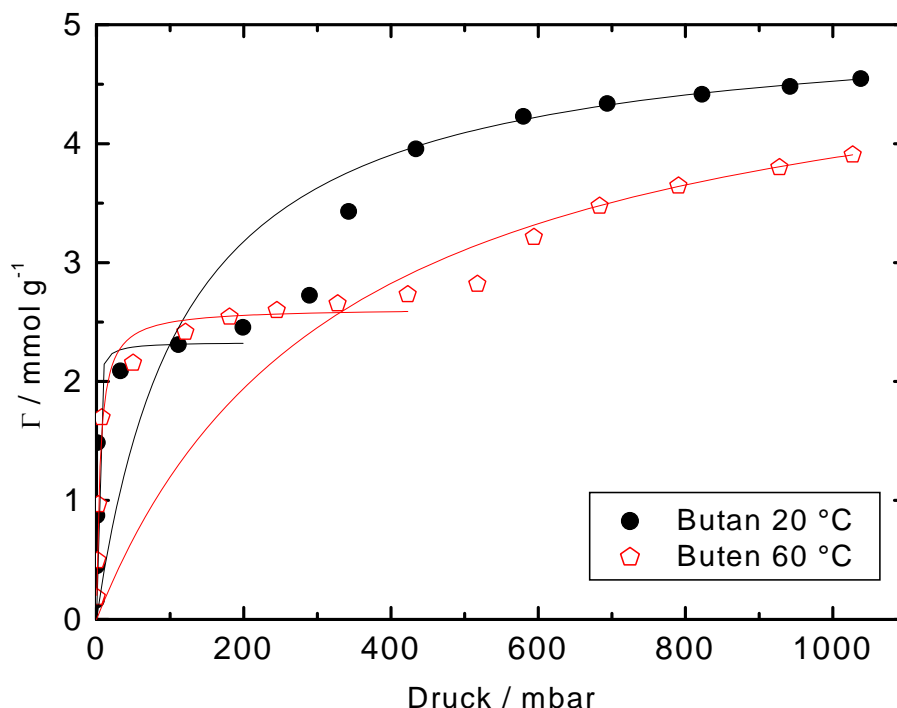


Abbildung 4.71: Adsorptionsisothermen von *n*-Butan und 1-Buten bei 20 °C und 60 °C mit Anpassung nach dem Langmuir-Modell (Linien).

Die aus den Anpassungen nach Gleichung 4-4 berechneten Werte der Henry-Konstanten K_H für MIL-53-*hydro* bei 20 °C zeigen, dass sowohl bei *n*-Butan als auch bei 1-Buten die Affinität der np-Form ($K_H = 254,80 \text{ mmol g}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ bzw. $K_H = 179,28 \text{ mmol g}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$) deutlich größer ist als diejenige der lp-Form ($K_H = 4,27 \text{ mmol g}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ bzw. $K_H = 11,09 \text{ mmol g}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$). Die lp-Form hat ein größeres Porenvolumen und ist bei Abwesenheit von Gastmolekülen stabiler als die np-Form, letztere hat aber eine größere Affinität gegenüber den Gastmolekülen. Dadurch kommt es während der Adsorption bei kleinen Drücken zur Umwandlung lp \rightarrow np. Bei weiterem Druckanstieg wird wiederum das größere Porenvolumen der lp-Form begünstigt. Die Henry-Konstanten zeigen ebenfalls, dass die Affinität von MIL-53 gegenüber Alkanen und Alkenen vergleichbar groß ist (vgl. Tabelle 4.16). Bei MIL-53-*atm* liegen sie zwischen den Werten der np- und lp-Form des hydrothermal hergestellten Materials. Da die Isothermen des atmosphärisch hergestellten Materials keine Sprünge aufweisen ist davon auszugehen, dass im Material keine Phasenumwandlung stattfindet und immer die lp-Form vorliegt.

Tabelle 4.16: Henry-Konstanten K_H für die Adsorption der C₂ - C₄ Alkane und Alkene bei 20 °C.

Adsorbens	$K_H \cdot 10^{-2} / \text{mmol g}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$					
	Ethan	Ethen	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	1-Buten
ZSM-58 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$	1,38	1,26	1,97*	660,00*	-	-
ZSM-58 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$	0,60	0,58	0,02*	0,93*	-	-
ZK-5	6,53	15,42	14,6*	18,4*	-	-
Aktivkohle	0,85	9,74	10,73	54,69	33,96	24,31
$\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$	0,85	3,03	20,10	38,20	32,29	53,32
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$	0,39*	0,36*	2,24	3,93	29,43	29,79
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})^{(a)}$	0,32	0,20	5,93	0,79	197,1	74,7
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})^{(b)}$	0,30	-	1,29	0,20	5,16	4,38
$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})^{(b)}$	-	-	-	1,22	2,19	2,41
MIL-53- <i>hydro</i> ^(a)	1,16	0,61	31,62	31,85	254,80	179,28
MIL-53- <i>hydro</i> ^(b)	2,01	2,49	-	3,19	4,27	11,09
MIL-53- <i>atm</i>	1,89	1,08	18,62	9,93	19,48	129,02
MIL-96	1,39	0,62	10,34	9,42	39,51	96,39

(a): untere Hälfte der Isothermen; (b): obere Hälfte der Isothermen; *: berechnet aus der Anfangssteigung der Isothermen.

Bei allen Adsorbentien zeigt sich erwartungsgemäß, dass die adsorbierte Menge an Kohlenwasserstoff mit steigender Kettenlänge des Adsorptivs zunimmt. Die Henry-Konstanten vom Alkan und dem entsprechendem Alken liegen jedoch oft relativ dicht zusammen, was darauf hindeutet, dass die in Tabelle 4.16 aufgelisteten Adsorbentien weder das Alkan noch das entsprechende Alken bevorzugt adsorbieren. Beispielsweise sind die Henry-Konstanten von Ethan und Ethen sowohl am aluminiumhaltigen wie auch am aluminiumfreien ZSM-58 fast identisch. Da die Porenöffnungen für einen Molekularsieb-Effekt zu groß sind, erwartet man eine eher schlechte Ethan/Ethen-Trennung. Im Gegensatz zu Zeolith ZSM-58 (beide Modifikationen) besitzt Zeolith ZK-5 höhere K_H -Werte für die Adsorption von Ethen als von Ethan. Dies sollte sich positiv auf den Trenneffekt dieses Materials auswirken. Während $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ und $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ höhere Affinitäten gegenüber den Alkenen besitzen, zeigen die übrigen untersuchten Materialien keinen

eindeutigen Trend. Beispielsweise werden Ethan und Propan an MIL-96 bevorzugt im Vergleich zu Ethen und Propen adsorbiert, jedoch wird 1-Buten offenbar besser adsorbiert als *n*-Butan.

4.2.5 Adsorptionswärmen der $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -Adsorbate

Der Adsorptionsprozess ist ein exothermer Vorgang, der eine örtliche Temperaturerhöhung zur Folge hat. Das Adsorptionsgleichgewicht ist zum Teil stark temperaturabhängig. Aus den gemessenen Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen kann die Adsorptionswärme ermittelt werden. Sie ist ein Maß für die Stärke der Adsorpt-Adsorbens-Wechselwirkung und kann mit Hilfe der Clausius-Clapeyron Gleichung ermittelt werden (Gleichung 2.14).

Abbildung 4.72 zeigt exemplarisch die Adsorptionsisothermen von Ethan an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Zur Bestimmung der isosterischen Adsorptionswärme wird für eine gegebene Beladung ($\Gamma = 2,4 \text{ mmol g}^{-1}$) der dazugehörige Druck bei den entsprechenden Temperaturen ermittelt (gestrichelte Linien).

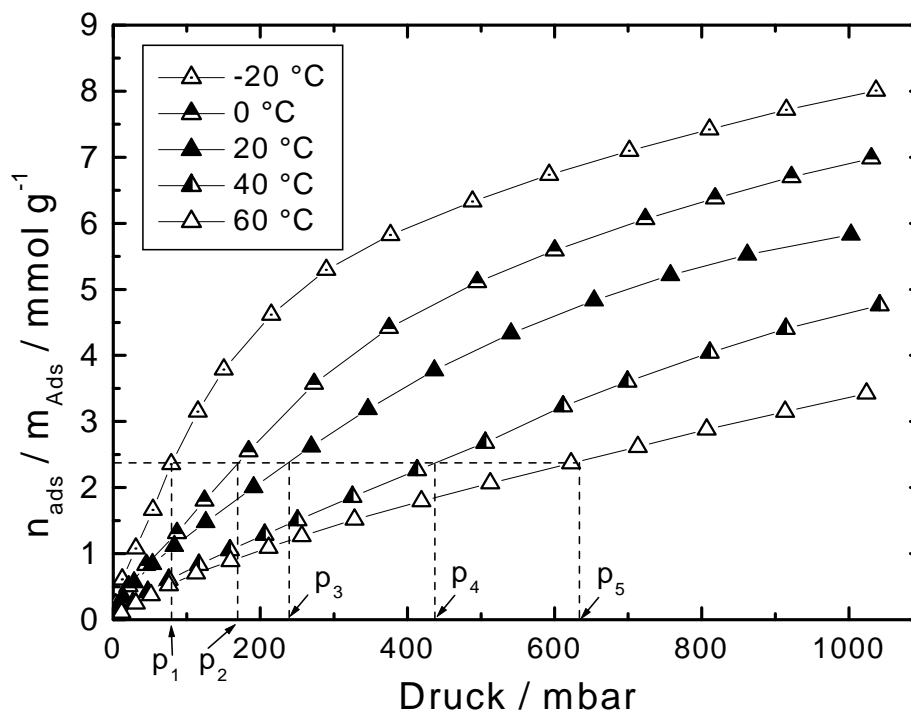


Abbildung 4.72: Gewinnung von Isosteren aus Isothermen für den Fall der Adsorption von Ethan an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

Die Auftragung von $\ln(p)$ gegen $1/T$ liefert die Isostere bei gegebener Beladung (s. Abbildung 4.73). Über den Zusammenhang

$$\ln p = -\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 4-5}$$

lässt sich mit Hilfe der Steigung die isosterische Adsorptionswärme $-\Delta H_{ads}(T)$ berechnen.

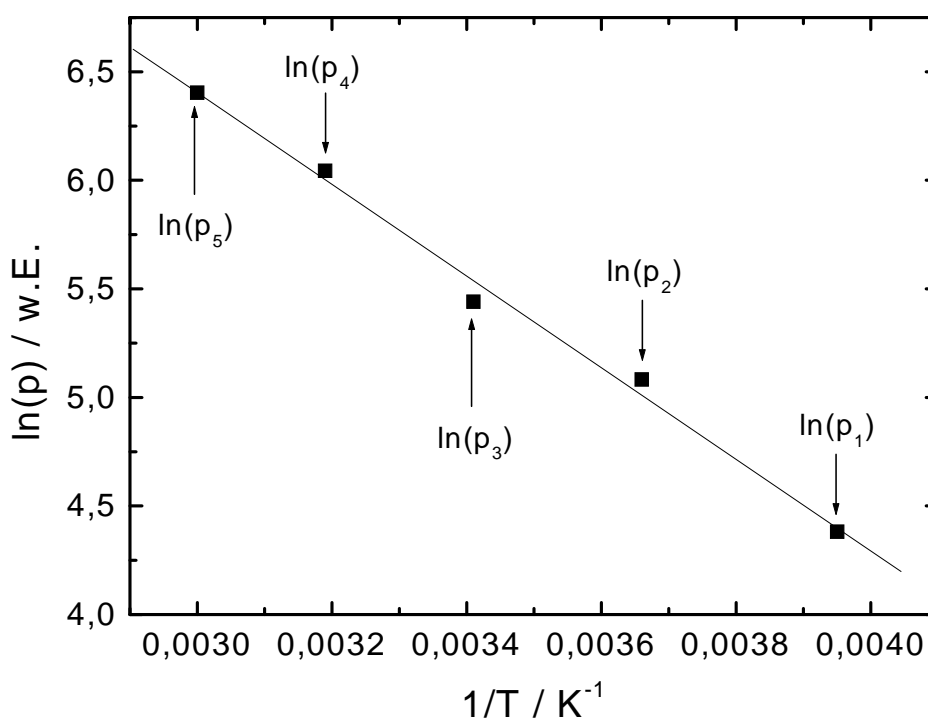


Abbildung 4.73: Isostere von Ethan an $Cu_3(btc)_2$ bei einer Beladung von $2,4 \text{ mmol g}^{-1}$.

Die Beladungsabhängigkeit der berechneten Adsorptionswärmen der C_2 - C_4 Alkane und Alkene an $Cu_3(btc)_2$ ist in Abbildung 4.74 dargestellt. Bei einer Beladung von $\Gamma = 0,2 \text{ mmol g}^{-1}$ zeigt 1-Buten mit 49 kJ mol^{-1} von allen untersuchten Kohlenwasserstoffen die höchste Adsorptionswärme. Diese nimmt in der Reihenfolge Propen (46 kJ mol^{-1}), n -Butan (41 kJ mol^{-1}), Propan (34 kJ mol^{-1}), Ethen (21 kJ mol^{-1}) und Ethan (17 kJ mol^{-1}) ab. Die Adsorptionswärmen der Alkene sind bei $Cu_3(btc)_2$ höher als diejenigen der entsprechenden Alkane. Dies spricht für eine höhere Wechselwirkung der Doppelbindung der Alkene mit dem Adsorbens, beispielsweise mit der freien Koordinationsstelle des Kupfers.

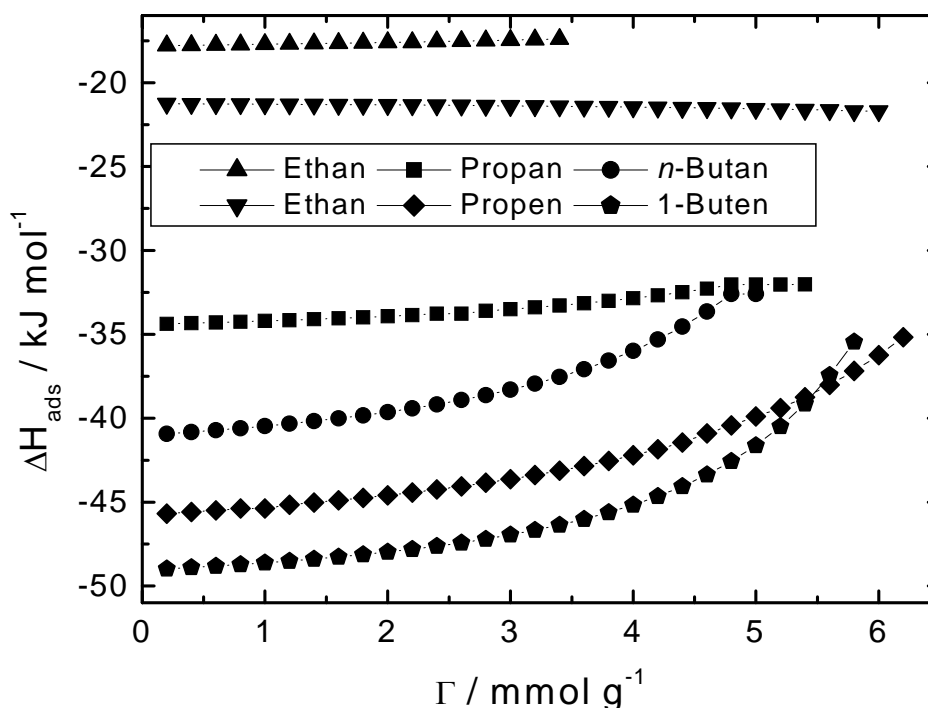


Abbildung 4.74: Beladungsabhängige Adsorptionsenthalpien an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

Die Adsorptionswärme steigt mit steigender Kohlenstoffzahl des Adsorptivs an. Außerdem beobachtet man bei Propan und Propen sowie bei *n*-Butan und 1-Buten eine Abnahme der Adsorptionswärme mit steigender Beladung des Adsorbens, während bei Ethan und Ethen die Adsorptionswärmen über den gesamten Beladungsbereich nahezu konstant sind. Dies ist typisch für nicht-spezifische Wechselwirkungen und homogene Oberflächen [20]. Die Wechselwirkung eines Adsorptivmoleküls mit einer energetisch homogenen Oberfläche verursacht eine relativ konstante Adsorpt-Adsorbens-Wechselwirkungsenergie. Die Heterogenität des Adsorbens (Porenradius, Defekte, Kationen...) resultiert jedoch in abnehmenden Adsorptionswärmen mit zunehmender Bedeckung der Adsorbens-Oberfläche. Anfänglich kommt es zu einer starken Wechselwirkung zwischen dem Adsorptiv und spezifischen Adsorptionsstellen. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Wechselwirkung ab. Die weitere Beladung führt schließlich zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen. Jede Enthalpiekurve setzt sich somit aus dem Adsorpt-Adsorpt und dem Adsorpt-Adsorbens Beitrag zusammen. Ein evtl. vorhandenes Quadrupolmoment kann spezifische Wechselwirkungen mit dem Adsorbens induzieren (molekulare Orientierung, Wasserstoffbrücken...). Ethan und Ethen scheinen aufgrund der konstanten Adsorptionsenthalpie mehr oder weniger homogen an der Oberfläche von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ adsorbiert zu werden. Die C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe besitzen größere Molekülabbmessungen und können möglicherweise mehrere Adsorptionszentren der Oberfläche durch ein

Adsorbatmolekül belegen, was höhere Adsorptionswärmen erwarten lässt. Bei steigender Beladung nimmt die Anzahl an freien Adsorptionszentren im Gerüst ab, so dass nach der kompletten Belegung der Adsorptionsstellen am Gerüst die Moleküle das Porenvolumen auffüllen. Die Abnahme der Adsorptionswärme wird der Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen bei hohen Beladungen zugeschrieben. Die Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Beladung zeigt, dass die Adsorptionsstellen gegenüber diesen Adsorptiv-Molekülen vermutlich energetisch nicht vollkommen homogen sind. Im Fall von nicht-spezifischen Wechselwirkungen sind van-der-Waals-Wechselwirkungen für die Adsorption zuständig, wobei die Adsorpt-Adsorbens-Wechselwirkungen proportional zur Polarisierbarkeit des Adsorpt-Moleküls steigt [170]. Die Polarisierbarkeit nimmt mit steigender Molekülgröße zu, woraus ein Anstieg der Adsorptionswärme resultiert. Die Polarisierbarkeiten von Alkanen und Alkenen sind sehr ähnlich, aber aufgrund der elektronischen Struktur der Alkene können sie eine stärkere Wechselwirkung mit polaren Oberflächen eingehen. Die mit steigender C-Zahl zunehmende Adsorptionswärme zeigt, dass $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei niedrigen Drücken eine höhere Affinität gegenüber größeren Kohlenwasserstoffen hat.

Die Adsorptionswärme ΔH_{ads} kann auch aus der Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Konstante b bestimmt werden. Hierzu betrachtet man b als normale Gleichgewichtskonstante und benutzt die van't-Hoff-Gleichung [135]:

$$\left(\frac{\partial b}{\partial T} \right) = \left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \right) \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Die Auftragung von $\ln(b)$ gegen $1/T$ liefert einen linearen Zusammenhang, aus dem die Adsorptionswärme berechnet werden kann. Die Gleichgewichtskonstanten b werden für die Berechnung der Adsorptionswärmen als temperaturabhängig und unabhängig vom Bedeckungsgrad angenommen. Abbildung 4.75 zeigt die lineare Abhängigkeit der Konstanten b der verschiedenen Kohlenwasserstoffe an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ von der Temperatur für das Langmuir- (durchgezogene Linien) und das Sips-Modell (gestrichelte Linien).

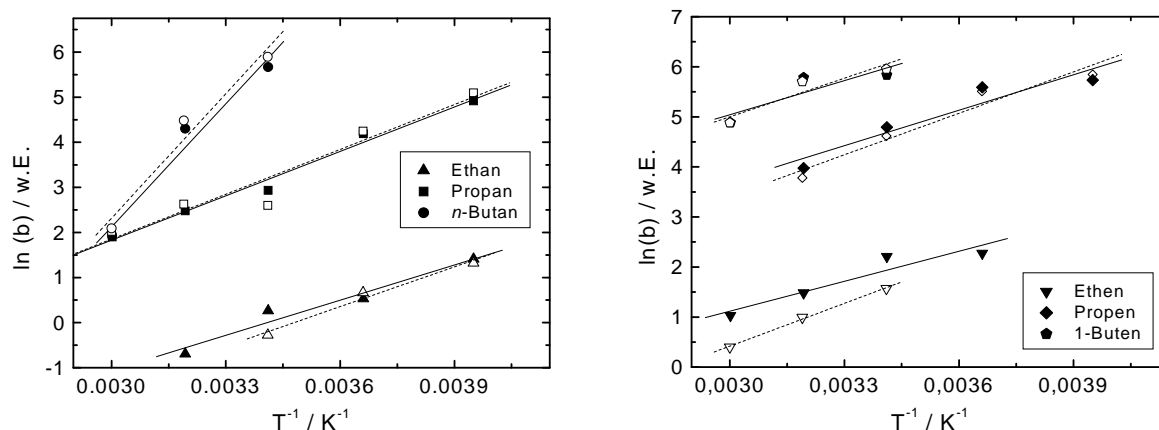


Abbildung 4.75: Abhängigkeit der Langmuir-Konstanten von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ für Ethan, Propan und n -Butan (links) bzw. Ethen, Propen und 1-Buten (rechts). Die gefüllten Symbole entsprechen dem Langmuir- und die leeren Symbole dem Sips-Modell. Die Linien zeigen die lineare Regression der nach Gleichung 4-6 ermittelten Werte.

Die mit dem Sips-Modell erhaltenen Werte sind etwas höher als diejenigen des Langmuir-Modells (vgl. Tabelle 4.17) entnommen werden. Die auf diese Weise berechneten Adsorptionswärmen entsprechen näherungsweise den Werten nach der Isosteren-Methode, mit Ausnahme der C_4 -Kohlenwasserstoffe. Aufgrund der schlechteren Anpassung der Adsorptionsisothermen von n -Butan und 1-Buten liefern sowohl Langmuir- als auch Sips-Modell Adsorptionswärmen, die deutlich zu hoch (n -Butan) bzw. deutlich zu tief (1-Buten) liegen.

Tabelle 4.17: Mit Langmuir- bzw. Sips-Konstanten berechnete Adsorptionswärmen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

Modell	Ethan	Ethen	Propan	Propen	n -Butan	1-Buten
Langmuir	21,6	16,6	27,3	29,3	75,6	18,9
Sips	24,4	23,7	27,6	40,1	76,5	21,4

Die berechneten Werte der Adsorptionswärmen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ liegen in dem Bereich von Zeolithen als Adsorbentien (vgl. Tabelle 4.18), welche üblicherweise Adsorptionseenthalpien von $25\text{--}45 \text{ kJ mol}^{-1}$ für C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffe aufweisen.

Tabelle 4.18: Adsorptionswärmen von C₂-C₄ Kohlenwasserstoffen an verschiedenen Adsorbentien.

Adsorbens	Adsorptiv	$-\Delta H_{\text{ads}} / \text{kJ mol}^{-1}$
Zeolith 5A	Ethan / Ethen [166]	27,6 / 33,5
	Propan / Propen [167]	33,6 / 35,6
	<i>n</i> -Butan [168]	32-45
NaX	<i>n</i> -Butan [27]	39,4
DD3R	Ethan / Ethen [20]	24,7 / 26,7
	Propen [20]	32,9
MCM-41	Ethan / Ethen [169]	17,6 / 20,9
Aktivkohle	Ethan / Propan / <i>n</i> -Butan [170]	25,9 / 35,1 / 42,3
CuCl/ γ -Al ₂ O ₃	Ethan / Ethen [42]	22,2 / 48,9
	Propan / Propen [42]	23,4 / 49,4
Cu ₃ (btc) ₂	Isobutan / Isobuten [171]	42 / 46

Die Dispersion von CuCl auf Tonerde liefert ein Adsorbens, bei dem die Adsorptionswärmen der Alkene doppelt so hoch sind wie diejenigen der entsprechenden Alkane. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung des Alkens und der freien Kupfer-Koordinationsstelle neben den unspezifischen van-der-Waals-Wechselwirkungen nur einen gewissen Beitrag zur gesamten Adsorptionswärme beisteuert. Obwohl die Enthalpien der Alkene an Cu₃(btc)₂ größer sind als diejenigen der entsprechenden Alkane, liegen keine so starken π -Wechselwirkungen vor, wie man sie für Cu(I) erwarten würde. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Kationen und den π -Bindungen tragen jedoch zu einem gewissen Maß zur Alkan/Alken-Trennung bei.

Durch Simulation und experimentelle Messung der Adsorption von Methan, Ethan und Propan wurden vier Adsorptionsstellen in Cu₃(btc)₂ identifiziert: Position I liegt an den Kupferatomen, II ist Haupthohlraum, III befindet sich im oktaedrischen Nebenhohlraum und IV liegt in der Porenöffnung der oktaedrischen Nebenhohlraums (s. Abbildung 4.76) [172]:

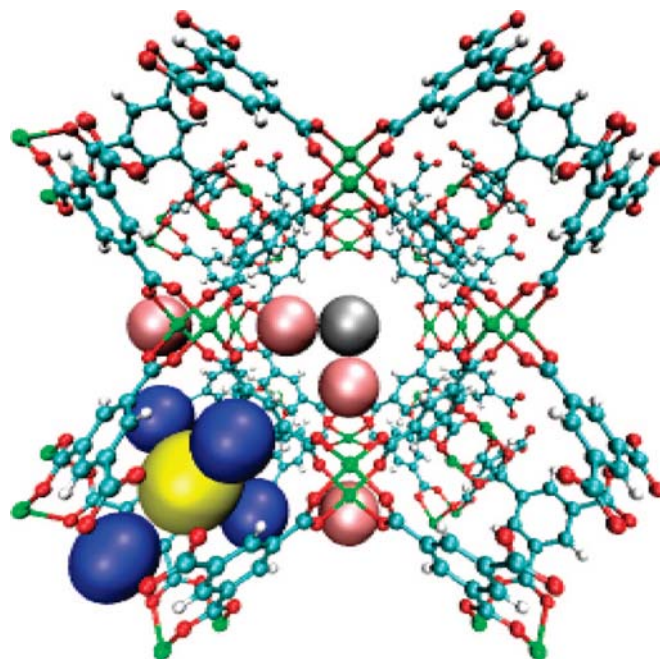


Abbildung 4.76: Adsorptionsstellen in $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ nach *García-Pérez et al.* I: am Kupfer (pink), II: oktaedrischer kleiner Hohlraum (gelb), III: Porenöffnung zum oktaedrischen Hohlraum (blau), IV: Zentrum des großen Hohlraums (grau) (übernommen aus [172]).

Die theoretische Berechnung der Adsorption von Methan, Ethan und Propan an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ zeigt, dass bei Beladungen bis $0,8 \text{ mmol g}^{-1}$ zuerst die Adsorptionsstelle II, d.h. die oktaedrischen Hohlräume, gefüllt werden. Danach folgt die Belegung von Position III (Porenöffnung oktaedrischer Hohlraum) und IV (großer Hohlraum), während die Position I am Kupfer unbelegt bleibt, da die Zugänglichkeit zu I eingeschränkt ist. Die Berechnungen von *Yang et al.* zeigen jedoch im Gegensatz hierzu, dass nach der Belegung von II und III die Position I in der Nähe der Kupferatome belegt wird [109]. Bei der Simulation der Adsorption von Ethen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ zeigte sich, dass dieses ebenfalls zuerst in den oktaedrischen Poren und anschließend in den Hauptporen in der Nähe des Kupferatoms adsorbiert wird [173]. Alle Berechnung legen somit nahe, dass $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bevorzugte Adsorptionsstellen aufweist und somit energetisch eher eine heterogene Oberfläche besitzt. Aufgrund dieser Heterogenität werden Alkane und die entsprechenden Alkene unterschiedlich stark adsorbiert, was für eine adsorptive Trennung ausgenutzt werden kann.

4.2.6 UV-Vis-Spektroskopische Charakterisierung der $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -Adsorbate

Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Kohlenwasserstoffen und der freien Koordinationsstelle in $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ wurden die Adsorbate wie in Kapitel 3.3.5. beschrieben mittels UV-Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion untersucht. Das charakteristische Merkmal von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ist der Farbumschlag von hellblau zu dunkelviolet nach der Trocknung. Dieses Verhalten spiegelt den Wechsel der chemischen Umgebung des Kupferions wieder, da die Farbe von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ mit einem d-d Übergang zusammenhängt [144]. Das vor der Trocknung in $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ enthaltene Wasser ist am Kupferatom koordiniert und ist für die hellblaue Farbe verantwortlich, welche nach Entfernung des Wassers nach dunkelviolet umschlägt. Der Farbwechsel von dunkelviolet zu hellblau kann auch bei der Adsorption von Propen und 1-Buten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ und in einem schwächeren Maße auch bei der Adsorption der anderen Kohlenwasserstoffe beobachtet werden. Nach der Desorption des Kohlenwasserstoffs erscheint wieder die ursprüngliche dunkelviolette Farbe. Aus diesem Grund wird der während der Adsorption der Kohlenwasserstoffe stattfindende Farbumschlag auf die Wechselwirkung mit dem Kupferatom zurückgeführt. Da dieser Farbumschlag bereits bei sehr niedrigen Drücken auftritt, wird diese Adsorptionsstelle offenbar bevorzugt belegt; anschließend folgt die Füllung des restlichen Porenvolumens. Abbildung 4.77 zeigt die UV-Vis-Spektren der Ethan- bzw. Ethen- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -Adsorbate sowie des trocknen und des wasserhaltigen Adsorbens. Das Absorptionsmaximum zwischen 500 nm und 800 nm ist typisch für den d-d Übergang von Cu(II)-Spezies mit einer verzerrten oktaedrischen Geometrie. Das wasserhaltige Material zeigt ein Absorptionsmaximum bei 711 nm. Die Trocknung von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bewirkt das Auftreten einer intensiven Schulter in der d-d Bande mit einem Absorptionsmaximum von 570 nm. Der Wechsel in der d-d Bande entsteht durch die neu zugänglichen d-d Übergänge aufgrund der Entartung der d-Niveaus, welche durch einen Wechsel der Symmetrie der Kupferkoordination nach Entfernung des Wassers auftritt. Cu(II)-Ionen in Zeolithen zeigen eine ähnliche Veränderung der d-d Bande bei Entfernung von adsorbiertem Wasser [174]. Das Ethan- und das Ethen-Adsorbat besitzen ein Adsorptionsmaximum bei 578 nm bzw. 587 nm. Im Vergleich zu dem trocknen Adsorbens ist dies ein kleiner bathochromer Shift zu größeren Wellenlängen. Beide Gastmoleküle scheinen somit eine Wechselwirkung mit dem Kupferion einzugehen, die wahrscheinlich jedoch nicht sehr stark ausgeprägt ist.

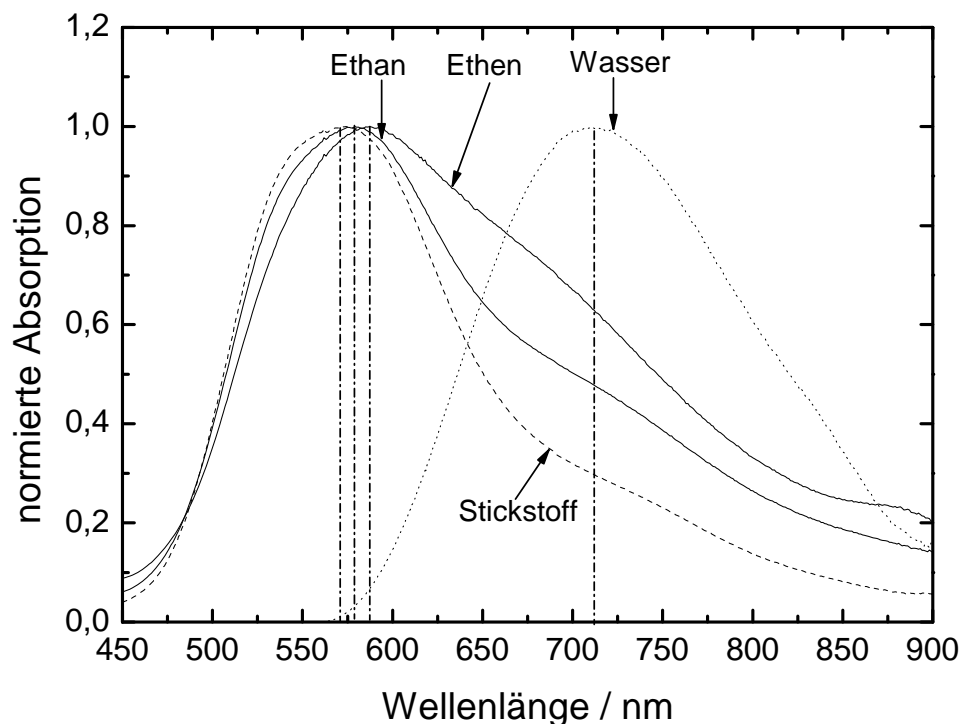


Abbildung 4.77: UV-Vis-Spektren von Ethan und Ethen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei Raumtemperatur.

Im Vergleich zu Ethen ist der Bandenshift bei Propen und 1-Buten deutlich ausgeprägter und die Absorptionsmaxima liegen bei 623 nm bzw. 626 nm (s. Abbildungen 4.78 und 4.79). Beide Alkene weisen demnach eine stärkere Wechselwirkung mit dem Kupferion auf als das Ethen. Die Adsorptionsmaxima von Propan und *n*-Butan liegen mit 577 nm bzw. 575 nm bei deutlich kleineren Wellenlängen. Anhand der UV-Spektren kann angenommen werden, dass die Wechselwirkungen von Ethan, Propan und *n*-Butan mit $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ schwächer sind als diejenigen der entsprechenden Alkene.

Falls die Gastmoleküle mit den Kupferatomen keine Wechselwirkung eingehen würden, so würde kein Wechsel in der d-d Bande auftreten und die UV-Vis-Spektren würden alle der aktivierten Form entsprechen. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass bei niedrigen Drücken die freie Koordinationsstelle des Kupfers belegt wird, vorzugsweise von Propen und 1-Buten, und im geringeren Umfang von Ethen. Die unterschiedlich starke Bindung von Alkenen und den entsprechenden Alkanen an das Kupferatom kann für eine Trennwirkung genutzt werden.

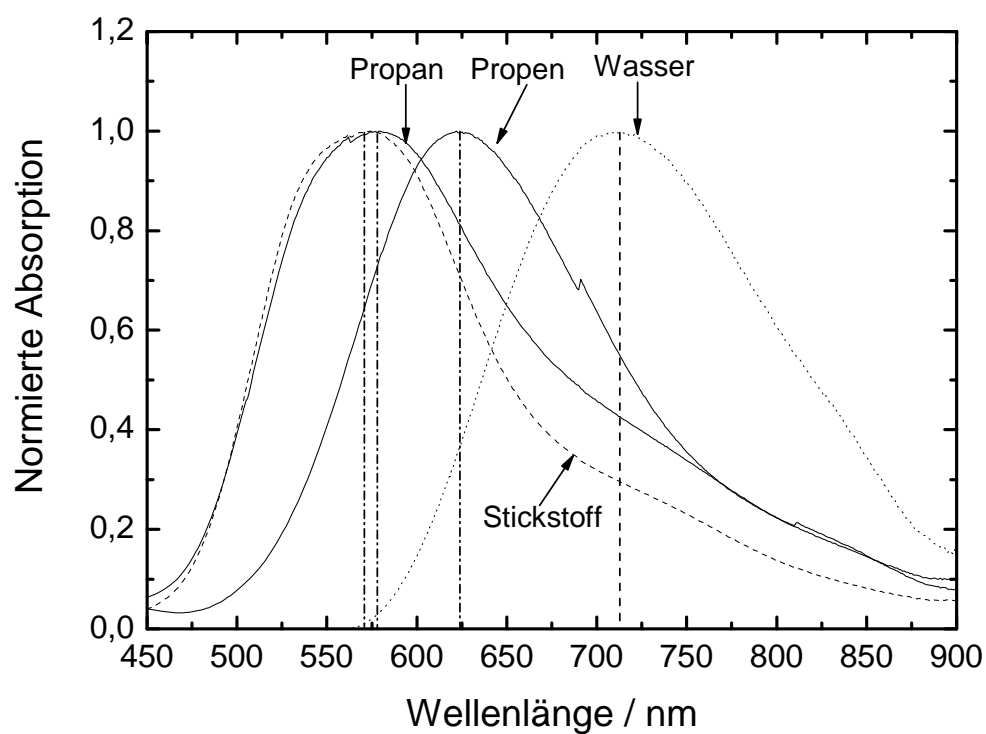


Abbildung 4.78: UV-Vis-Spektren von Propan und Propen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei Raumtemperatur.

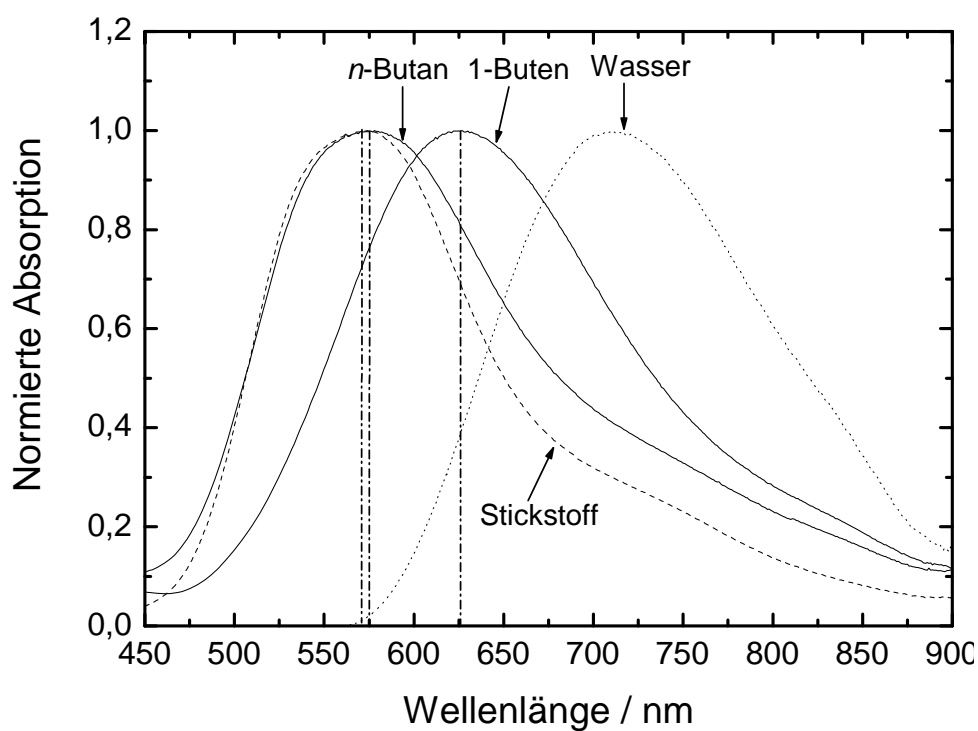


Abbildung 4.79: UV-Vis-Spektren von *n*-Butan und 1-Buten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei Raumtemperatur.

4.2.7 Regenerierbarkeit von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$

Zur Untersuchung der Wiederherstellbarkeit der Adsorptionskapazität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ wurde Propen mehrfach an der gleichen Probe adsorbiert und wieder desorbiert. Hierzu wurde nach der Adsorption das Adsorbens nach jeder Adsorption unter Vakuum bei 120 °C für zwei Stunden aktiviert. Falls der Aktivierungsprozess die Struktur verändert oder das Propen aufgrund einer starken Bindung nicht vollständig desorbiert werden kann, sollte sich dies in den Adsorptionsisothermen bemerkbar machen, da kleine Veränderungen im Porensystem sofort an den Isothermen sichtbar werden. Abbildung 4.80 veranschaulicht die mehrfache Adsorption von Propen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. Man erkennt, dass sich selbst nach 50 Ad- und Desorptionsschritten weder die Form der Isothermen noch die Beladung des Materials verändern. Der Adsorptionsprozess scheint somit vollkommen reversibel zu sein. Ebenso kann eine Verkokung des Materials aufgrund einer möglichen hohen Adsorptionsenergie ausgeschlossen werden.

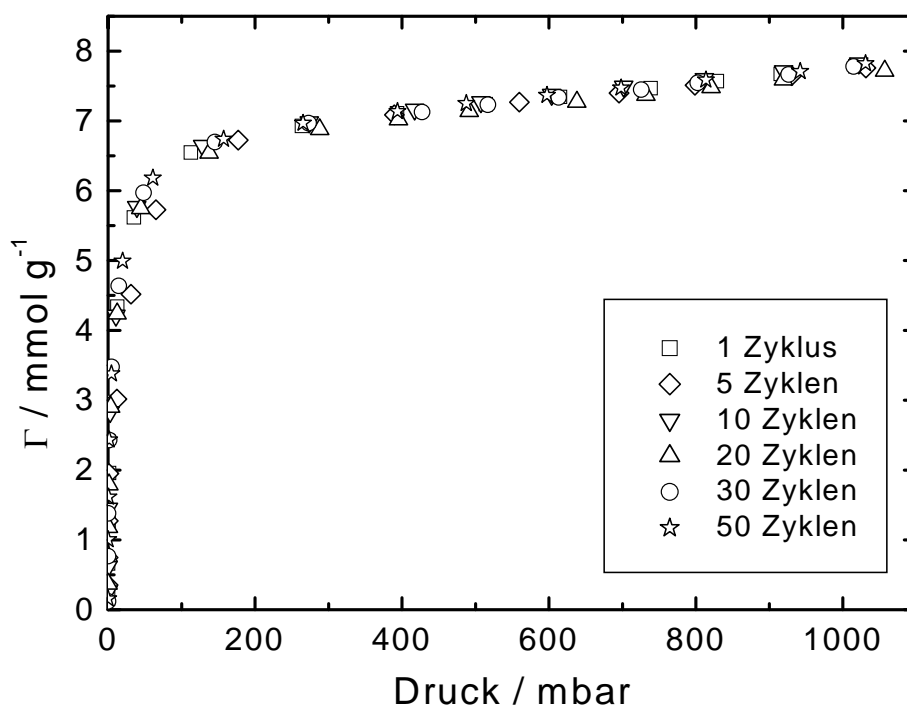


Abbildung 4.80: Mehrfache Ad- und Desorption von Propen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

4.3 Adsorption im kontinuierlich durchströmten Festbett

Im Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung wurde die adsorptive Trennung von Alkan/Alken-Gemischen in einem kontinuierlich durchströmten Festbett, bestehend aus Adsorbens-Pellets, untersucht.

4.3.1 Adsorption von Einzelkomponenten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$

Zur Messung der Adsorption der Einzelkomponenten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ wurden, wenn nicht anders angegeben, jeweils 1,84 g pelletiertes Material als Adsorbens eingesetzt. Die Messungen erfolgten üblicherweise bei Kohlenwasserstoff-Partialdrücken von jeweils 50 mbar bei einer Temperatur von 20 °C. Die Auftragung des Partialdrucks des jeweiligen aus der Schüttung austretenden Adsorptivs bezogen auf den Eingangs-Partialdruck dieses Adsorptivs p_i/p_{i_0} gegen die Zeit liefert die Durchbruchskurve.

4.3.1.1 Variation des Partialdrucks

Zunächst wurde der Einfluss des Partialdrucks der Kohlenwasserstoffe auf den kontinuierlich betriebenen Festbettadsorber untersucht. Alle Durchbruchskurven besitzen einen typischen S-förmigen Verlauf. Abbildung 4.81 zeigt die Durchbruchskurven von Ethan bzw. von Ethen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. Bei einem Partialdruck von 50 mbar bricht Ethan nach 11,7 und Ethen nach 36,7 Minuten durch. Zu diesem Zeitpunkt erreicht die Ethan- bzw. Ethen-Beladung (Breakthrough Capacity, BTC) einen Wert von 1,6 Gew.-% bzw. 4,6 Gew.-%. Im stationären Zustand liegen die Beladungen (Dynamic Adsorption Capacity, DAC) bei 2,4 Gew.-% (Ethan) und 6,8 Gew.-%. Erwartungsgemäß führt eine Erhöhung des Partialdrucks auf 150 mbar zu einer Verringerung der Durchbruchzeiten: sie liegen dann für Ethan bei 5,0 Minuten und für Ethen bei 26,7 Minuten.

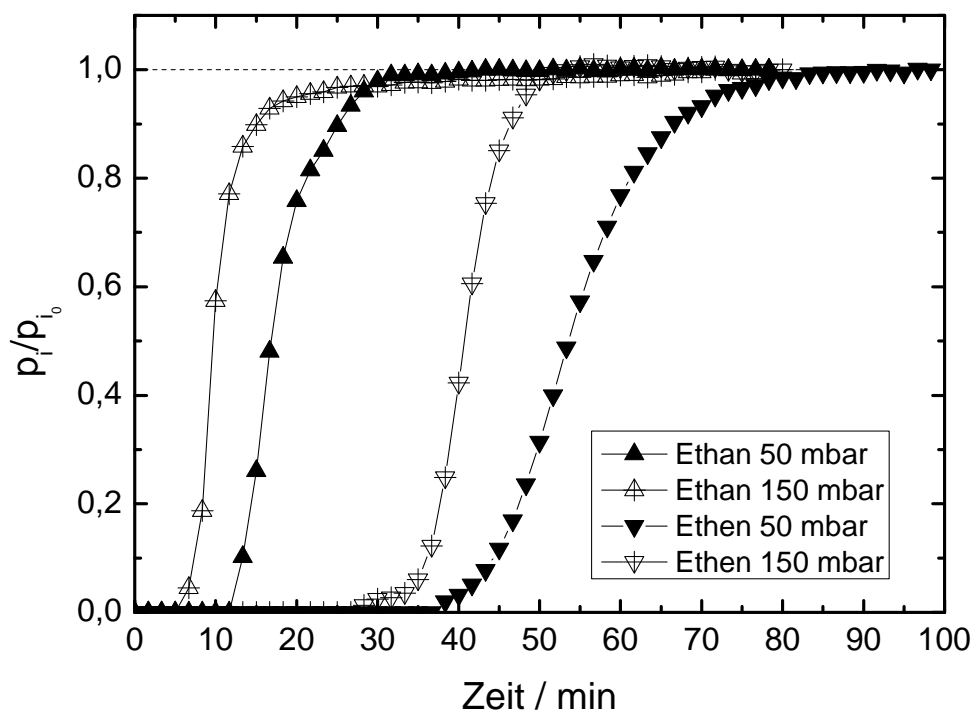


Abbildung 4.81: Durchbruchkurven von Ethan und Ethen mit unterschiedlichen Partialdrücken an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C.

Die Beladungen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei einem Partialdruck von 150 mbar sind sowohl zum Zeitpunkt des Durchbruchs (BTC) als auch im stationären Zustand (DAC) für beide Komponenten etwa doppelt so groß wie bei einem Partialdruck von 50 mbar (vgl. Tabelle 4.19). Ethen wird in beiden Fällen besser adsorbiert als Ethan. Die aus der dynamischen Adsorption berechneten Beladungen sind jedoch z.T. deutlich geringer als diejenigen aus den Adsorptionsisothermen. Scheinbar treten mit dem Trägergas Stickstoff konkurrierende Effekte auf, die sich auf die Kapazität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ gegenüber den Kohlenwasserstoffen auswirken.

In Abbildung 4.82 sind die Durchbruchkurven der C_3 -Kohlenwasserstoffe an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ dargestellt. Die Durchbruchkurven von Propan bei verschiedenen Partialdrücken zeigen unterschiedliche Verläufe. Der Durchbruch (Breakthrough Time, BTT) bei einem Partialdruck von 150 mbar tritt nach 30 Minuten auf und steigt fast senkrecht bis näherungsweise zur Gleichgewichtsbeladung an. Bei einem Partialdruck von 50 mbar setzt der Durchbruch nach 62,5 Minuten ein und erreicht erst nach 150 Minuten die Gleichgewichtsbeladung.

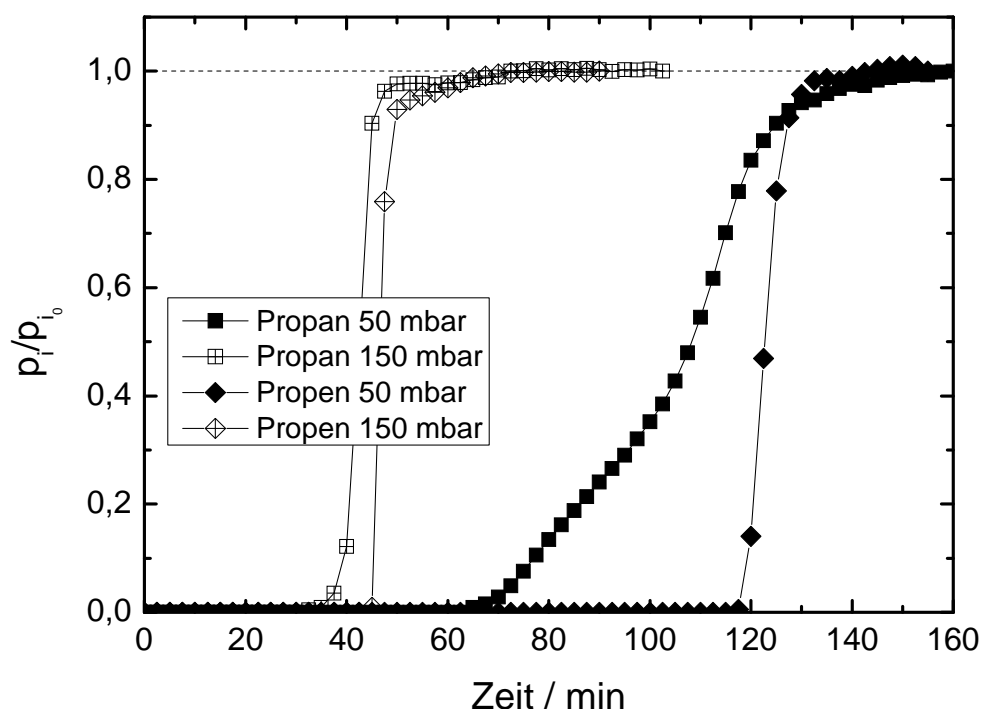


Abbildung 4.82: Durchbruchkurven von Propan und Propen mit unterschiedlichen Partialdrücken an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C.

Die Durchbruchskurve für Propan verläuft bei dem tieferen Partialdruck deutlich flacher und der Kurvenverlauf knickt nach ca. 103 Minuten ab. Ein stufenähnlicher Verlauf tritt auf, wenn, wie beispielsweise bei $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ beobachtet [114], mehrere unterschiedliche Adsorptionsstellen belegt werden. Bei höherem Partialdruck jedoch verschwindet die Stufe. Dies könnte auf Diffusionseffekte hindeuten, welche in den nachfolgenden Kapiteln untersucht werden. Der stufenartige Verlauf der Durchbruchskurve lässt sich, wie in 2.3.5 beschrieben, mit der Form der Adsorptionsisothermen von Propan an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ erklären. Bei genauerer Betrachtung der Adsorptionsisothermen von Propan bei 20 °C fällt auf, dass die Isotherme im Druckbereich von 5 bis 15 mbar abflacht, danach ansteigt und schließlich wieder abflacht (s. Abbildung 4.83). Da die Wanderungsgeschwindigkeit durch das Festbett nach Gleichung 2-15 proportional zur Steigung der Isotherme ist, treten bei der Durchbruchskurve ein abgeflachter und ein steiler Teil auf. Bei dem höheren Partialdruck ist der abgeflachte Teil der Durchbruchskurve nur minimal ausgeprägt und verschwindet fast vollständig. Die Durchbruchskurven von Propen steigen bei beiden Partialdrücken nach dem Durchbruch fast senkrecht an. Die Adsorptionskapazität ist bei dem höheren Partialdruck für beide Kohlenwasserstoffe fast gleich groß (Propan: 25,0 Gew.-%, Propen: 26,8 Gew.-%) und liegt ca. 5 Gew.-% unter der volumetrisch bestimmten Adsorptionskapazität.

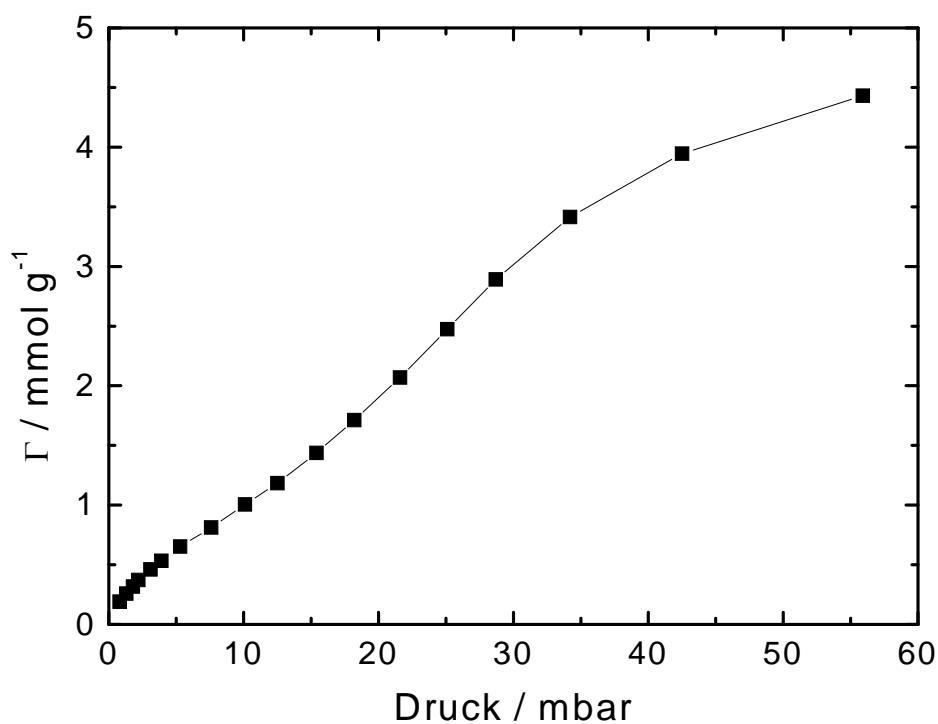


Abbildung 4.83: Adsorptionsisotherme von Propan an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C im Druckbereich von 0 bis 60 mbar.

Abbildung 4.84 zeigt die Durchbruchskurven der C_3 -Kohlenwasserstoffe an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

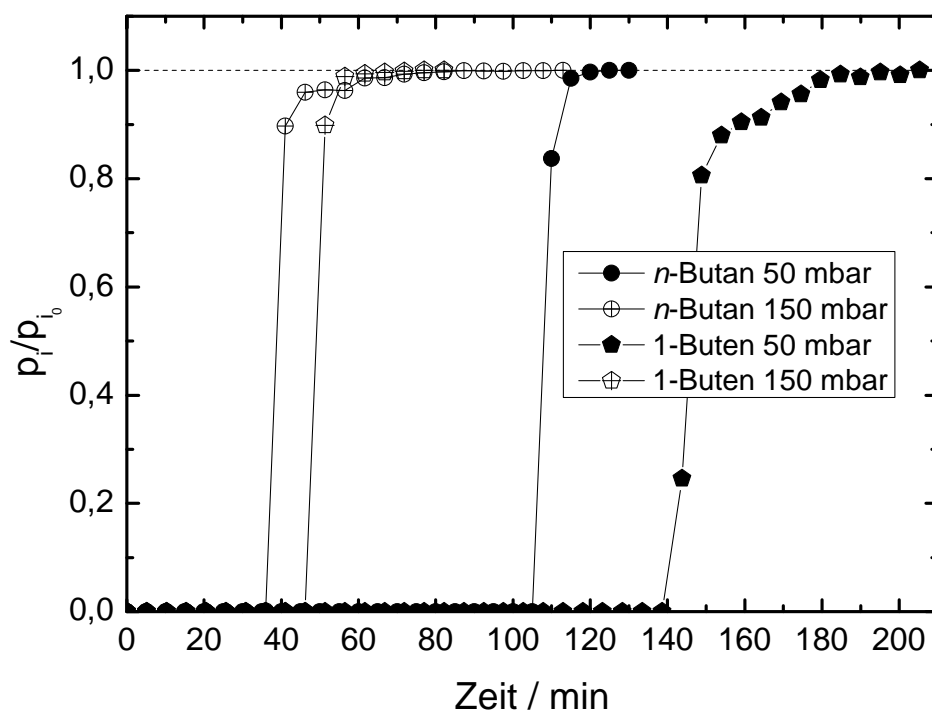


Abbildung 4.84: Durchbruchskurven von n -Butan und 1-Buten mit unterschiedlichen Partialdrücken an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C.

Der Durchbruch von *n*-Butan bzw. 1-Buten bei einem Partialdruck von 50 mbar setzt nach 105 bzw. 138,6 Minuten ein und erreicht nach knapp 120 bzw. 184,8 Minuten sein Maximum. Bei einem Partialdruck von 150 mbar tritt der Durchbruch für *n*-Butan nach 35,9 Minuten und für 1-Buten nach 46,2 Minuten auf. Da die Durchbruchskurven fast senkrecht ansteigen, ist der Unterschied zwischen den Beladungen zum Zeitpunkt des Durchbruchs und im stationären Zustand relativ klein: die Beladungen bei den zwei unterschiedlichen Partialdrücken unterscheiden sich lediglich um ca. 1 Gew.-%. Die Beladungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe an Cu₃(btc)₂ für zwei verschiedene Partialdrücke sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst.

Tabelle 4.19: Auswertung der Adsorption von C₂-, C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen an Cu₃(btc)₂ für zwei verschiedene Partialdrücke.

Komponente	Partialdruck	BTT /	BTC /	DAC /	Ω /
	p_i / mbar	min	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Ethan	50 / 150	11,7 / 5,0	1,6 / 2,0	2,4 / 4,6	17,8
Ethen	50 / 150	36,7 / 26,7	4,6 / 10,0	6,8 / 15,2	18,4
Propan	50 / 150	62,5 / 30	12,3 / 17,7	20,7 / 25,0	30,4
Propen	50 / 150	115 / 42,5	21,6 / 24,0	23,2 / 26,8	32,4
<i>n</i> -Butan	50 / 150	105 / 35,9	27,3 / 27,9	28,3 / 31,0	35,4
1-Buten	50 / 150	138,6 / 46,2	34,7 / 34,7	38,3 / 37,9	39,3

Die Beladungen im stationären Zustand nähern sich mit steigender Kohlenstoffzahl der volumetrisch ermittelten Werten der Gleichgewichts-Beladung an (vgl. Tabellen 4.7, 4.10 und 4.12). Aufgrund des geringeren Dampfdrucks werden die C₄-Kohlenwasserstoffe am besten von allen untersuchten Komponenten adsorbiert. Anhand der Adsorptionskapazität gegenüber *n*-Butan und 1-Buten im statischen und im dynamischen Gleichgewicht kann beobachtet werden, dass das Trägergas (N₂) keinen signifikanten Effekt auf die Adsorption der C₄-Kohlenwasserstoffe ausübt.

4.3.1.2 Einfluss der Filmdiffusion

Der Übergang des Adsorptiv-Moleküls aus der fluiden Phase an die Oberfläche des Adsorbens wird als Stoffübergang über eine Grenzschicht beschrieben. Der Stofftransport in diesem Grenzfilm wird ausschließlich durch die Diffusion bestimmt. Mit steigender

Hemmung des Stofftransportes verbreitert sich die Massen-Transfer-Zone (vgl. Kapitel 2.3.5). Zur Bestimmung des Stoffübergangs können die folgenden dimensionslosen Kennzahlen herangezogen werden [175]:

$$\frac{\beta \cdot d_p}{D} = 1,9 \left(\frac{u \cdot d_p}{\nu} \right)^{0,5} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0,33} \quad \text{Gleichung 4-7}$$

$$\frac{\beta \cdot d_p}{D} = \text{Sh} \quad (\text{Sherwood-Zahl}) \quad \text{Gleichung 4-8}$$

$$\frac{u \cdot d_p}{\nu} = \text{Re} \quad (\text{Reynolds-Zahl}) \quad \text{Gleichung 4-9}$$

$$\frac{\nu}{D} = \text{Sc} \quad (\text{Schmidt-Zahl}) \quad \text{Gleichung 4-10}$$

Die Sherwood-Zahl ist abhängig vom Stoffübergangskoeffizienten β , vom Partikeldurchmesser d_p und vom Diffusionskoeffizienten des Kohlenwasserstoffs im Fluid D . Der Stoffübergangskoeffizient β ist eine Funktion von Re und somit abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit im Leerrohr u und der kinematischen Zähigkeit ν des Fluids. Bei gleichen Reaktionsbedingungen kann somit über die Variation der Strömungsgeschwindigkeit untersucht werden, ob die Filmdiffusion einen Einfluss auf die Kinetik der Adsorption ausübt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Filmdiffusion auf die Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ wurden die Durchbruchkurven bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten u gemessen. Zur Einhaltung einer konstanten Verweilzeit τ wurde die Schütthöhe des Adsorbens an die Strömungsgeschwindigkeit angepasst (s. Tabelle 4.20).

Tabelle 4.20: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der Filmdiffusion auf die Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

u / cm s⁻¹	Schütthöhe / mm	Verweilzeit / s	Partialdruck / mbar
0,21	31	14,8	50
0,42	62	14,8	50

Der Verlauf der Durchbruchkurven von Ethen, Propen, *n*-Butan und 1-Buten zeigt bei den verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten keine signifikanten Unterschiede (s. Abbildungen 4.85 bis 4.87). Lediglich bei der Adsorption von Ethen und Propan an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$

kann ein kleiner Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der Adsorptive auf die Form der Durchbruchskurve beobachtet werden. Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit von Ethen führt zu einer steileren Durchbruchskurve. Bei der Adsorption von Propan führt die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer anfänglich steileren, anschließend zu einer flacheren Durchbruchskurve im Vergleich zu der kleineren Strömungsgeschwindigkeit. Die Filmdiffusion scheint somit einen gewissen Einfluss auf die Adsorption von Propan an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ auszuüben. Aufgrund fehlender Messungen kann dieser Effekt nicht zweifelsfrei erklärt werden.

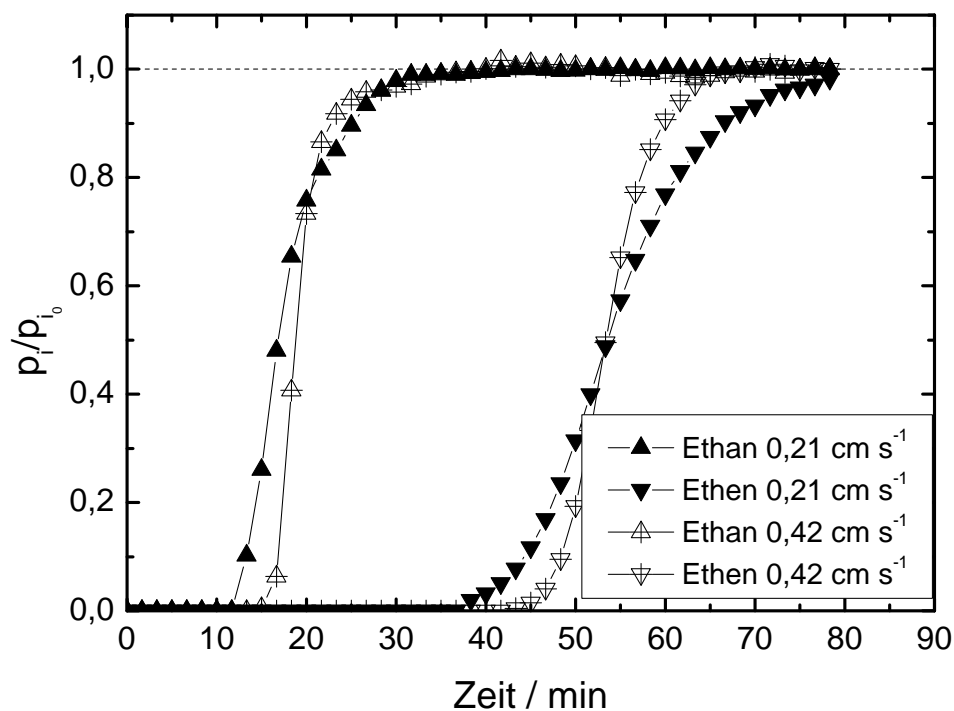


Abbildung 4.85: Durchbruchskurven von Ethan und Ethen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und konstanten Verweilzeiten bei 20 °C.

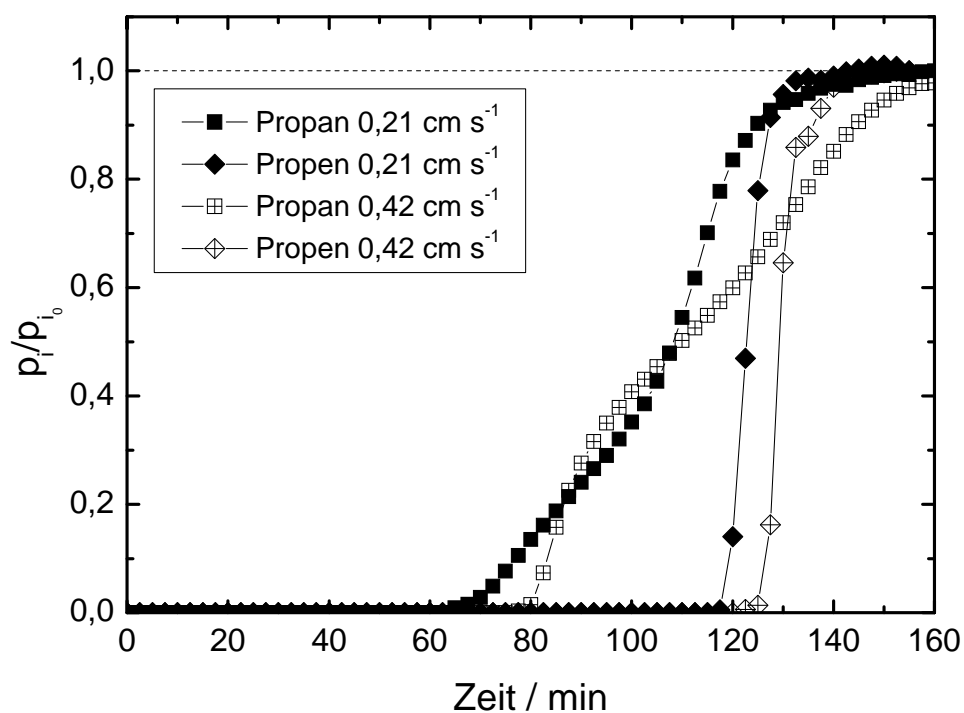


Abbildung 4.86: Durchbruchskurven von Propan und Propen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und konstanten Verweilzeiten bei 20 °C.

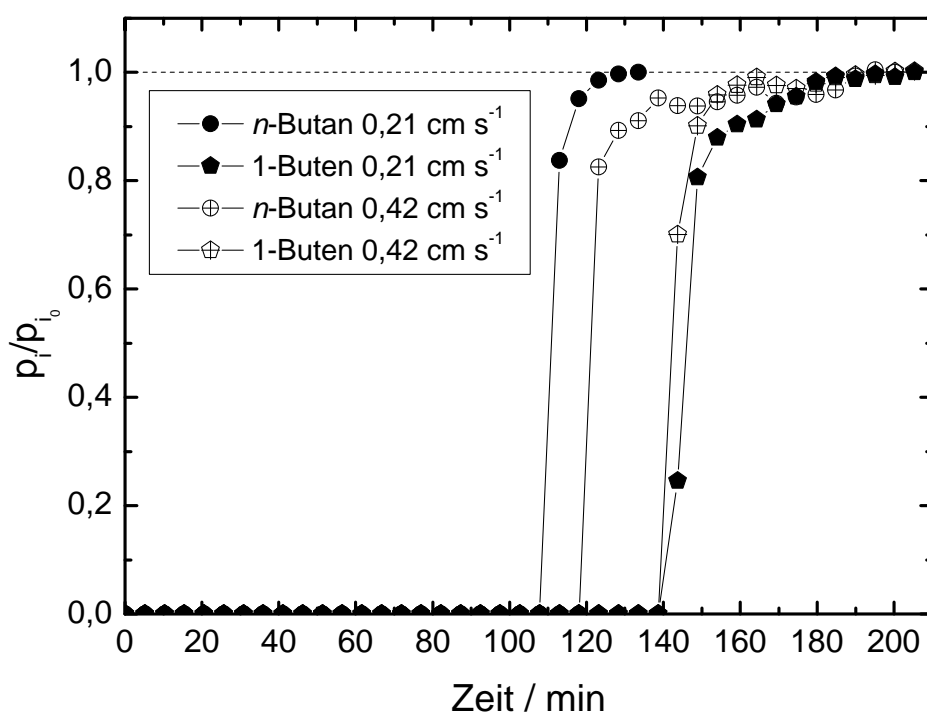


Abbildung 4.87: Durchbruchskurven von *n*-Butan und 1-Buten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und konstanten Verweilzeiten bei 20 °C.

Bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit brechen die Kohlenwasserstoffe geringfügig später durch als bei der langsameren Strömungsgeschwindigkeit. Aus diesem Grund sind die Beladungen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ mit allen Kohlenwasserstoffen (Ausnahme: 1-Buten) bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit ein wenig höher (s. Tabelle 4.21).

Tabelle 4.21: Auswertung der Adsorption von C_2 -, C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit. Die Versuche wurden bei einem Partialdruck von 50 mbar und einer konstanten Verweilzeit von $\tau = 14,8$ s durchgeführt.

Adsorptiv	$u /$ cm s^{-1}	BTT / min	BTC / Gew.-%	DAC / Gew.-%
Ethan	0,21	11,7	1,6	2,4
	0,42	13,3	1,8	2,6
Ethen	0,21	36,7	4,6	6,8
	0,42	41,6	5,2	7,2
Propan	0,21	62,5	12,3	20,7
	0,42	75	14,8	22,0
Propen	0,21	115	21,6	23,2
	0,42	120	22,6	24,5
<i>n</i> -Butan	0,21	105	27,3	28,3
	0,42	118,1	30,7	32,4
1-Buten	0,21	138,6	34,7	38,3
	0,42	138,6	34,7	36,1

4.3.1.3 Einfluss der Makroporendiffusion

Der Einfluss der Makroporendiffusion auf die Adsorptionskinetik lässt sich qualitativ mit unterschiedlichen Pelletgrößen untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Schüttungen mit Korngrößen von 250 bis 355 μm und von 355 bis 500 μm bei gleichbleibender Adsorbensmenge eingesetzt. Die Durchbruchkurven zeigen mit Ausnahme von Propan keinen Einfluss der Porendiffusion auf die Adsorption der Kohlenwasserstoffe (s. Abbildungen 4.88 bis 4.90). Sie sind z.T. deckungsgleich oder unterscheiden sich nur geringfügig in der Durchbruchzeit.

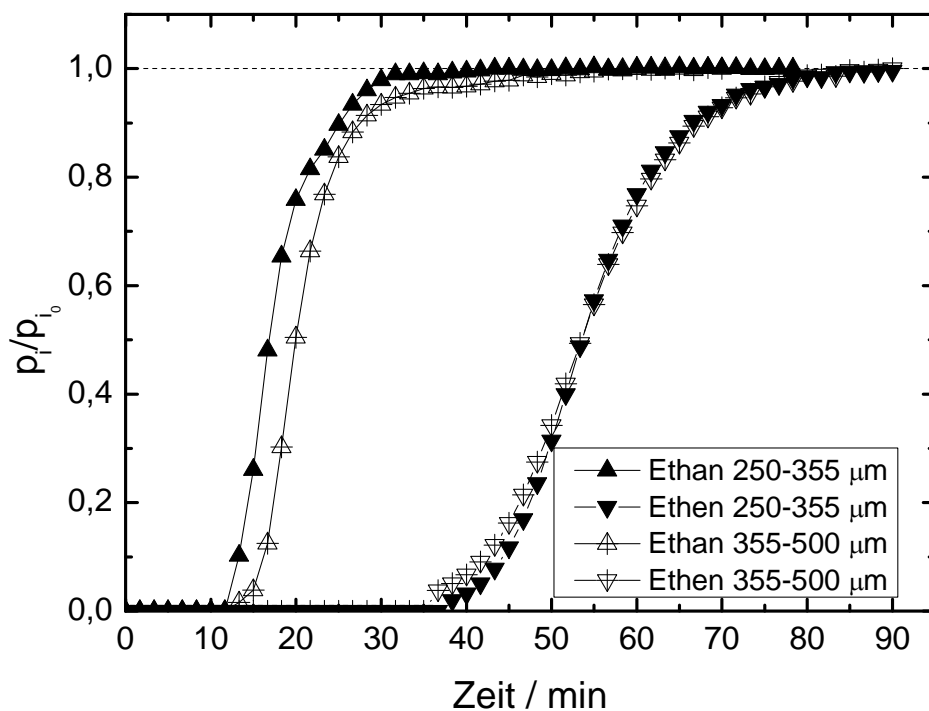


Abbildung 4.88: Durchbruchkurven von Ethan und Ethen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ mit verschiedenen Pelletgrößen bei 20 °C.

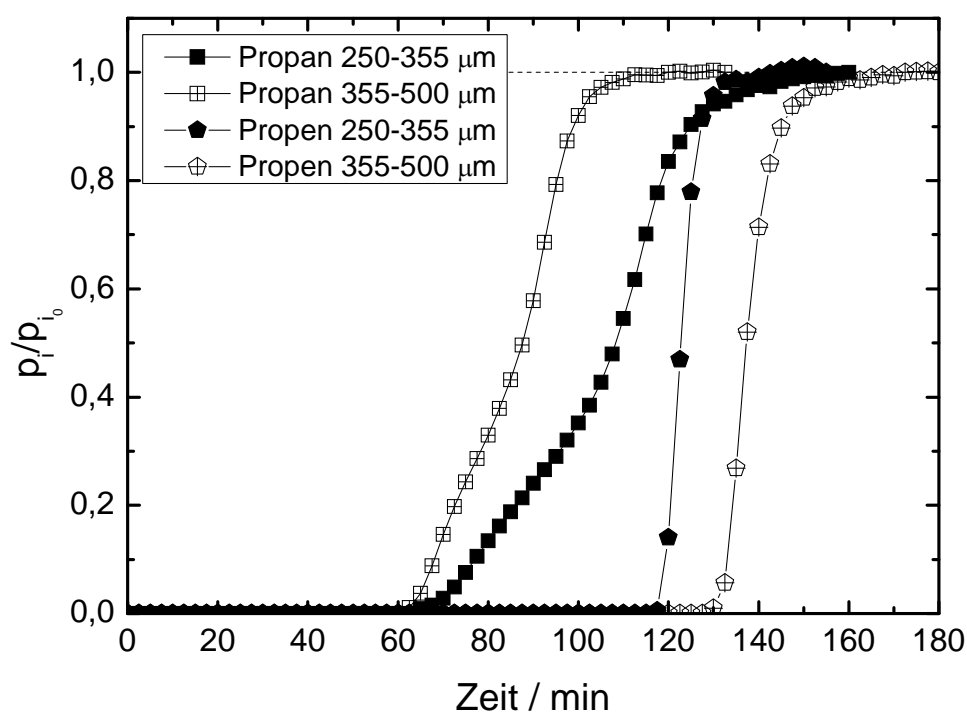


Abbildung 4.89: Durchbruchkurven von Propan und Propen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ mit verschiedenen Pelletgrößen bei 20 °C.

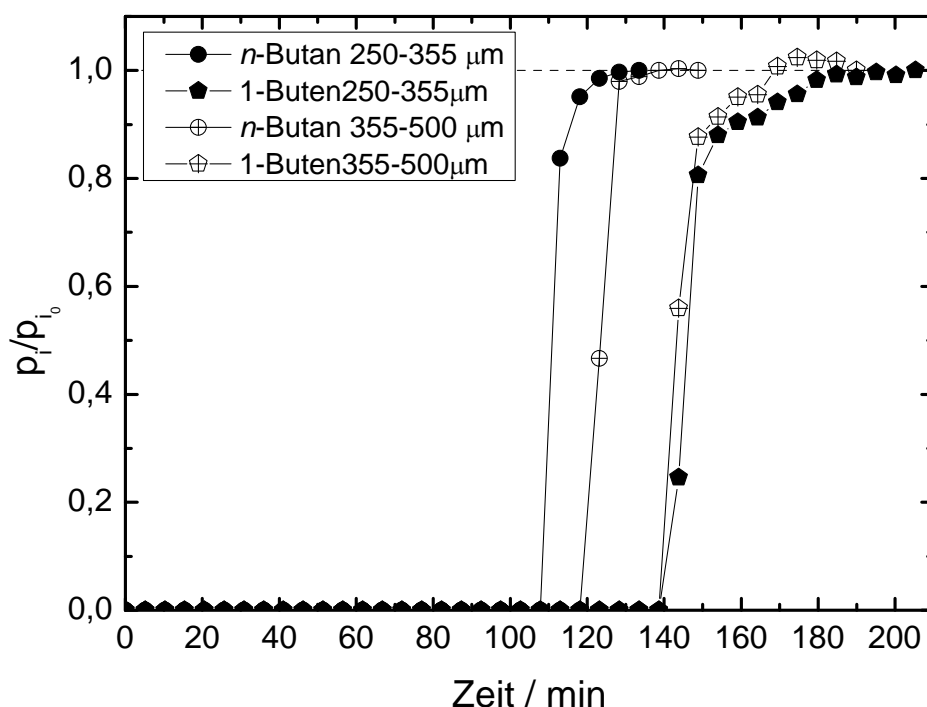


Abbildung 4.90: Durchbruchkurven von *n*-Butan und 1-Buten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ mit verschiedenen Pelletgrößen bei 20 °C.

Wie auch bei der Filmdiffusion beobachtet, scheint bei der Adsorption von Propan ein gewisser Einfluss der Porendiffusion vorzuliegen: die Vergrößerung der Pellets führt zu einer steileren Durchbruchskurve. Erwartungsgemäß würde man aufgrund der längeren Diffusionswege in den Makroporen der Pellets eine Abflachung der Durchbruchskurve erwarten. Dieser Effekt kann nicht abschließend geklärt werden.

4.3.2 Konkurrierende Adsorption von Alkan/Alken-Gemischen

Im vorherigen Kapitel wurde die Adsorption von Einzelkomponenten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ im kontinuierlich durchströmten Festbett untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass die Alkene besser (d.h. mit höheren Beladungen) adsorbiert werden als die entsprechenden Alkane. Da an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ jedoch sowohl Alkane als auch Alkene adsorbiert werden, kommt es bei einem Gemisch aus Alkan und dem entsprechenden Alken zu einer konkurrierenden Adsorption. In diesem Abschnitt werden Ergebnisse zur Adsorption von binären Gemischen der Alkane und deren entsprechenden Alkenen an verschiedenen Adsorbentien vorgestellt.

4.3.2.1 Ethan/Ethen-Mischungen

Abbildung 4.91 zeigt die Durchbruchskurven von Ethan/Ethen-Gemischen mit Kohlenwasserstoff-Partialdrücken von jeweils 50 mbar und mit Stickstoff als Trägergas an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

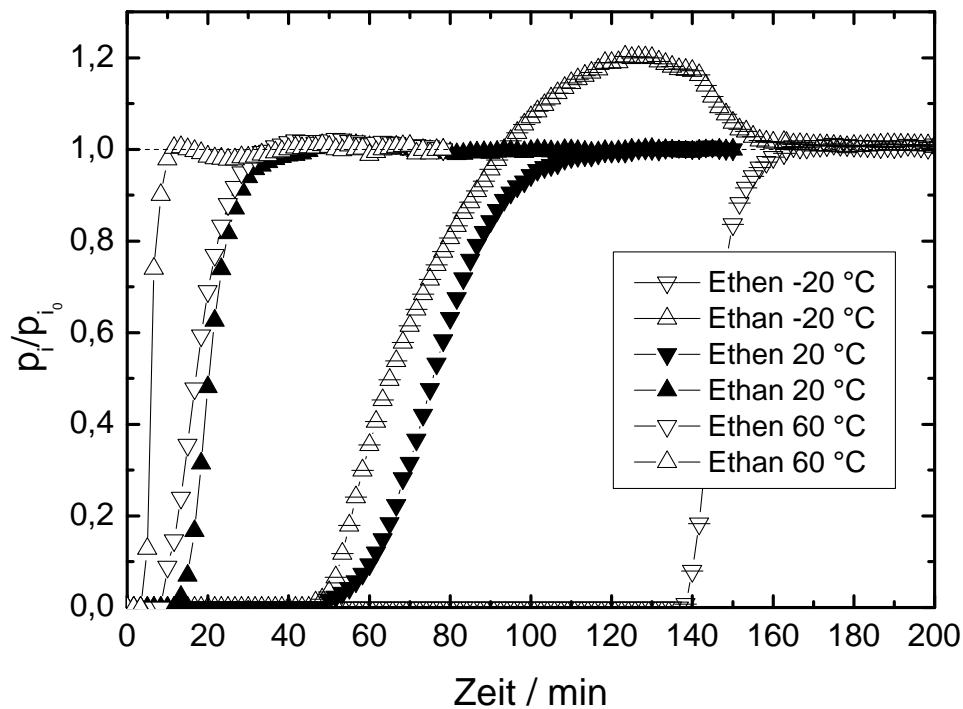


Abbildung 4.91: Durchbruchskurven von Ethan/Ethen-Gemischen mit Kohlenwasserstoff-Partialdrücken von jeweils 50 mbar an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei -20 °C, 20 °C und 60 °C.

Bei -20 °C werden zu Beginn der Messung beide Komponenten adsorbiert, die Front der Ethan-Adsorption bewegt sich jedoch schneller durch die Schüttung, da dieser Kohlenwasserstoff schwächer gebunden wird als das Ethen. Nachdem die Massentransferzone von Ethan das Ende der Adsorptionsschüttung erreicht hat, steigt der Partialdruck dieser Komponente im Gasgemisch am Austritt des Adsorbers an. Ethan bricht bei -20 °C nach 45 Minuten durch, erreicht nach ca. 93 Minuten seinen Eingangspartialdruck und steigt dann weiter auf Werte von $p_{\text{Ethan}}/p_{\text{Ethan},0} \approx 1,2$ an. Danach fällt der Partialdruck von Ethan wieder auf den Eingangspartialdruck ab. Gleichzeitig beginnt Ethen am Adsorberausgang durchzubrechen (nach ca. 136 Minuten). Während ca. 91 Minuten kann am Ausgang des Adsorbers reines Ethan gewonnen werden. Das beobachtete „Überschwingen“ bzw. der roll-up-Effekt des Ethans kann mit dessen teilweiser Verdrängung von den Adsorptionsplätzen

durch das Ethen, welches stärker gebunden wird, erklärt werden. Die Durchbruchzeit von Ethen ist deutlich länger als diejenige von Ethan und der Partialdruck von Ethen am Adsorberausgang übersteigt nicht den Wert des Eingangspartialdrucks. Der Verlauf der Durchbruchskurve von Ethen ist S-förmig, was typisch ist für eine dynamische Adsorption von Einzelkomponenten bzw. für das stärker gebundene Adsorptiv bei einer Zwei-Komponenten-Adsorption an mikroporösen Adsorbentien mit Typ I-Adsorptionsisothermen. Nachdem das Adsorbens gesättigt ist, stellt sich ein stationärer Zustand ein und die Partialdrücke am Ausgang und Eingang des Adsorbers sind gleich groß. Im dynamischen Gleichgewicht liegt die Ethan-Beladung bei 7,9 Gew.-% und die Ethen-Beladung bei 18,2 Gew.-%. Hieraus ergibt sich ein Trennfaktor $\alpha_{\text{Ethen/Ethan}}$ von 2,6 (vgl. Tabelle 4.22).

Tabelle 4.22: Auswertung der Durchbruchskurven von Ethan/Ethen-Gemischen mit Partialdrücken von jeweils 50 mbar an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Masse des Adsorbens beträgt bei allen Versuchen 2,12 g.

Komponente	Temperatur / °C	BTT / min	Δt / min	BTC / Gew.-%	DAC / Gew.-%	$\alpha_{\text{Alken,Alkan}}$
Ethan	-20	45,0	91,7	6,1	7,9	2,6
Ethen		136,7		17,2	18,2	
Ethan	20	11,7	36,6	1,4	2,5	3,6
Ethen		48,3		5,3	8,3	
Ethan	60	3,3	5,0	0,3	0,7	2,6
Ethen		8,3		0,8	1,6	

Bei Erhöhung der Temperatur ist der Effekt des „Überschwingens“ weniger stark ausgeprägt bzw. verschwindet vollständig. Die Durchbruchzeiten verkürzen sich erwartungsgemäß und die Beladungen im Gleichgewicht sinken ebenfalls. Bei 20 °C wird eine Beladung von 2,5 bzw. 8,3 Gew.-% für Ethan bzw. Ethen erreicht und bei 60 °C liegen die Ethan- bzw. Ethen-Beladungen nur noch bei 0,7 bzw. 1,6 Gew.-%. Auffallenderweise ist der Trennfaktor bei 20 °C mit einem Wert von $\alpha_{\text{Alken/Alkan}} = 3,6$ höher als bei -20 °C, er fällt jedoch bei 60 °C auf den gleichen Wert wie bei -20 °C ab ($\alpha_{\text{Alken/Alkan}} = 2,6$). Die Adsorption des Ethan-Ethen-Gemisches scheint bei -20 °C unspezifischer abzulaufen als bei 20 °C. Das Verhältnis der Henry-Konstanten K_H von Ethan und Ethen bei den untersuchten Temperaturen liegt in der gleichen Größenordnung wie die Trennfaktoren und zeigt die gleiche Temperaturabhängigkeit. Bei -20 °C, 20 °C bzw. 60 °C nehmen die Henry-Konstanten Werte von

$K_{H_{\text{Ethen}}}/K_{H_{\text{Ethan}}} = 3,1$, $K_{H_{\text{Ethen}}}/K_{H_{\text{Ethan}}} = 4,4$ bzw. $K_{H_{\text{Ethen}}}/K_{H_{\text{Ethan}}} = 3,0$ an. Der Trennfaktor $\alpha_{\text{Ethen/Ethan}}$ entspricht somit näherungsweise dem Verhältnis der Henry-Konstanten $K_{H_{\text{Ethen}}}/K_{H_{\text{Ethan}}}$.

Die Abbildungen 4.92 und 4.93 zeigen den Einfluss des Partialdrucks von Ethan und Ethen auf die Durchbruchkurven an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. Man sieht deutlich, dass bei konstantem Ethan-Partialdruck und steigendem Ethen-Partialdruck der Durchbruch von Ethan nahezu konstant bleibt (vgl. Tabelle 4.23). Die Steigerung des Ethen-Partialdrucks bei konstantem Ethan-Partialdruck bewirkt einen deutlich höheren „Überschwinger“ der Ethan-Durchbruchskurve, welche außerdem einen steileren Anstieg aufweist. Durch den höheren Ethen-Anteil im Gasgemisch bewegt sich dessen Massentransferzone schneller durch die Adsorbens-Schüttung und beeinflusst dadurch den Durchbruch von Ethan. Die höhere Konzentration von Ethen im Gasgemisch erhöht zudem die Intensität der Verdrängung des Ethans und verkürzt auf diese Weise die Desorptionszeit des Ethans. Die höhere Ethen-Konzentration verschiebt die Gleichgewichtsbeladung dieser Komponente zu höheren Werten. Mit steigendem Ethen-Partialdruck verläuft die Ethen-Durchbruchskurve steiler. Außerdem verkürzen sich die Durchbruchzeiten. Der Trennfaktor $\alpha_{\text{Ethen/Ethan}}$ sinkt mit steigendem Ethen-Partialdruck.

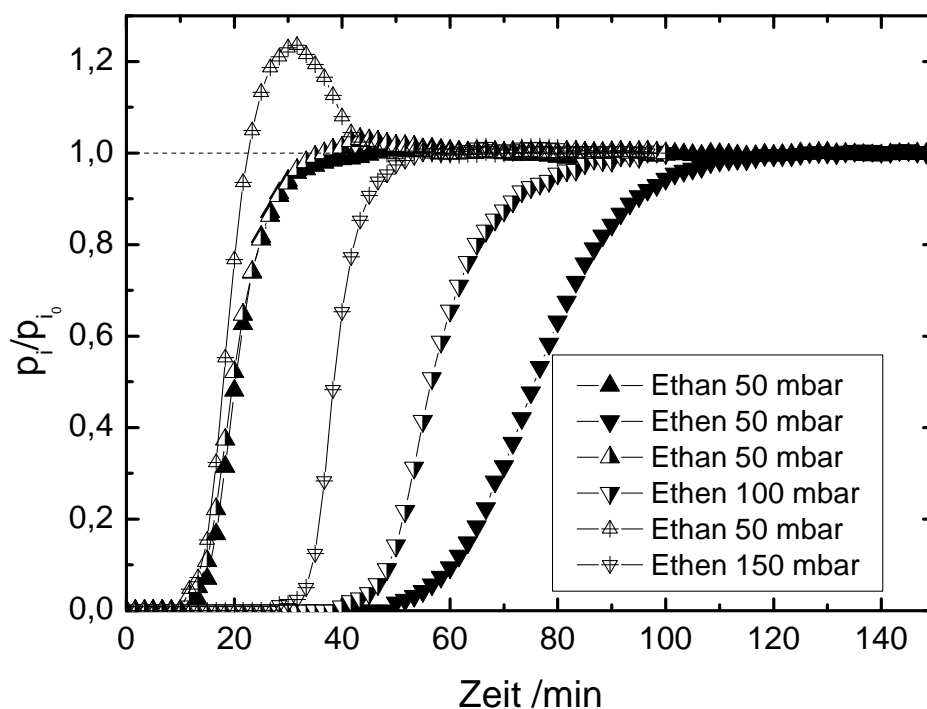


Abbildung 4.92: Durchbruchkurven von Ethan/Ethen-Gemischen mit verschiedenen Partialdrücken an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C.

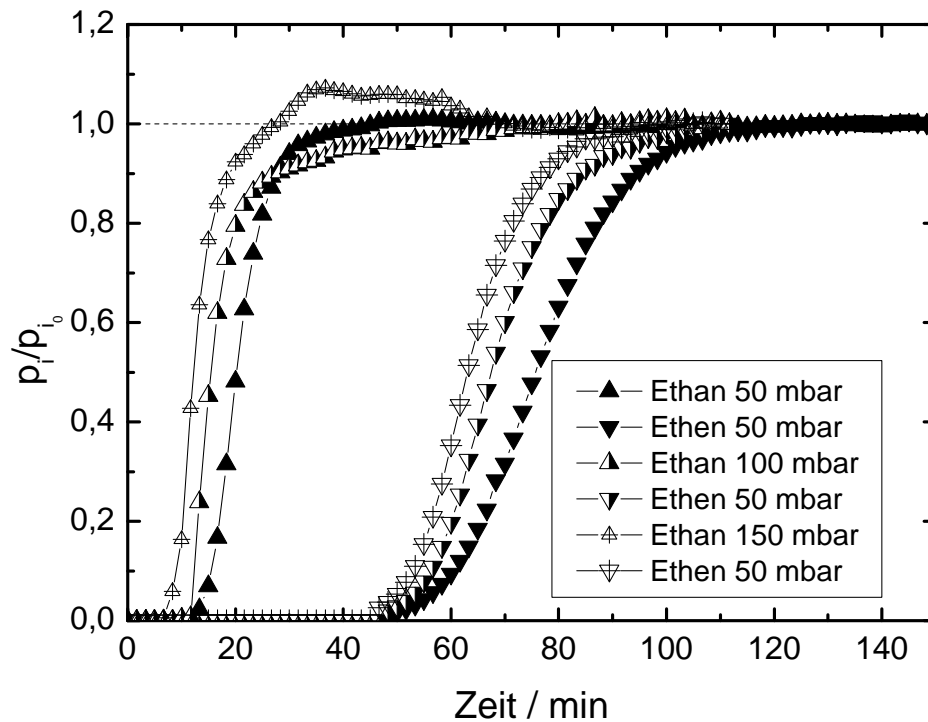


Abbildung 4.93: Durchbruchskurven von Ethan/Ethen-Gemischen mit verschiedenen Partialdrücken an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C.

Mit steigendem Ethan- und konstantem Ethen-Partialdruck verschiebt sich der Ethan-Durchbruch hin zu kürzeren Zeiten während der Ethen-Durchbruch nahezu konstant bleibt. Die Massentransferzone von Ethan verändert sich fast nicht, der „Überschwinger“ ist jedoch bei einem Ethan-Partialdruck von 150 mbar nicht so hoch aber deutlich breiter als bei tieferen Partialdrücken. Die Ethan-Gleichgewichtsbeladung nimmt bei höherer Ethan-Konzentration zu, diejenige von Ethen nimmt ab. Die Erhöhung der Ethan-Konzentration im Gasgemisch übt außerdem einen positiven Einfluss auf die Trennung der beiden C_2 -Kohlenwasserstoffe aus: sowohl das Intervall zwischen den Durchbruchzeiten ΔT als auch der Trennfaktor $\alpha_{\text{Ethen/Ethan}}$ erhöhen sich. Die Auswertung der Durchbruchskurven ist in Tabelle 4.23 zusammengefasst.

Tabelle 4.23: Auswertung der Durchbruchskurven von Ethan/Ethen-Gemischen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei verschiedenen Partialdrücken und 20 °C. Die Masse des Adsorbens beträgt bei allen Versuchen 2,12 g.

Komponente	Partialdruck / mbar	BTT / min	Δt / min	BTC / Gew.-%	DAC / Gew.-%	$\alpha_{\text{Alken,Alkan}}$
Ethan	50	11,7	36,6	1,4	2,5	3,6
Ethen	50	48,3		5,3	8,3	
Ethan	50	10,0	28,3	1,2	2,4	2,9
Ethen	100	38,3		8,3	12,8	
Ethan	50	10,0	16,7	1,2	1,7	2,7
Ethen	150	26,7		8,7	12,7	
Ethan	100	8,3	38,4	1,9	4,4	3,7
Ethen	50	46,7		5,1	7,5	
Ethan	150	5,0	40,0	1,7	4,0	5,5
Ethen	50	45,0		4,9	7,0	

Die Adsorption von Ethan/Ethen-Gemischen an den verschiedenen Adsorbentien ist in den Abbildung 4.94 und 4.95 veranschaulicht. Im Vergleich zu $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ist die Adsorption der beiden Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme von ZK-5 sehr klein. Typischerweise liegen die Gleichgewichtsbeladungen im Bereich von ca. 1-2 Gew.-% (5–6 Gew.-% für ZK-5). Die Durchbruchzeiten von Ethan und Ethen sind mit Ausnahme von ZK-5 bei allen Adsorbentien gleich, d.h. die Adsorbentien besitzen keine ausgeprägte Affinität gegenüber einer der beiden C_2 -Kohlenwasserstoffe. Trotzdem kann bei $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und MIL-53-*atm*, und vor allem bei ZK-5, noch ein „Überschwingen“ beobachtet werden, was auf eine teilweise Verdrängung der schwächer gebundenen Komponente schließen lässt. Der Grund für die geringe Adsorptionskapazität ist unter anderem die hohe Volatilität der C_2 -Kohlenwasserstoffe, welche eine dichtere Packung der Moleküle und somit eine höhere Beladung verhindert.

Sowohl die Aktivkohle als auch $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ adsorbieren im Festbettadsorber mehr Ethan als Ethen, obwohl bei der statischen Adsorption, d.h. im Gleichgewicht, Ethen besser adsorbiert wird. Wenn Ethan und Ethen um die gleichen Adsorptionsstellen konkurrieren, wird das Ethan leicht bevorzugt adsorbiert. Die Trennfaktoren der meisten untersuchten Adsorbentien sind mit Werten von 0,5-1,5 für eine technische Nutzung zu klein.

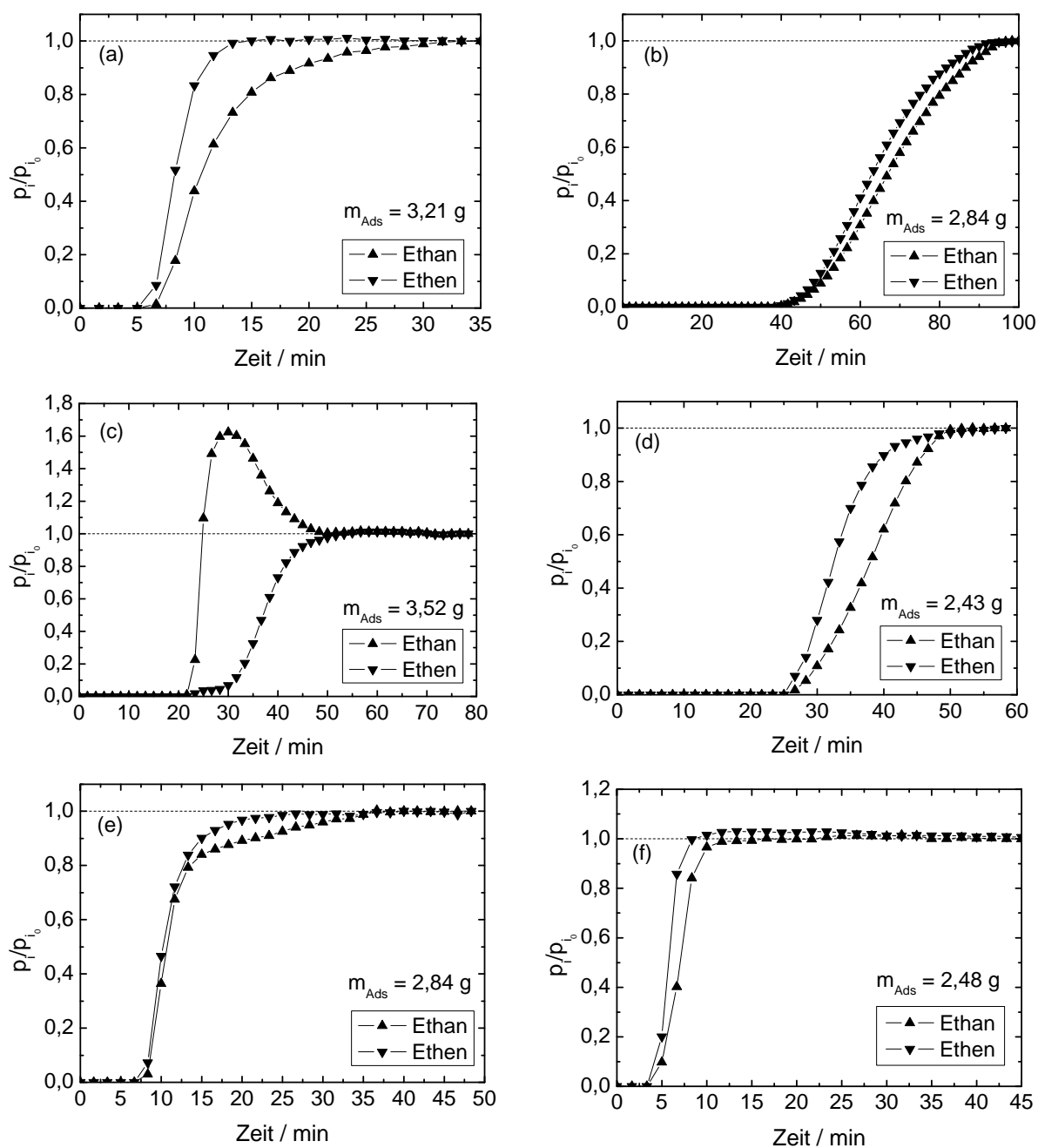


Abbildung 4.94: Durchbruchkurven von Ethan/Ethen-Gemischen an ZSM-58 ($n_{Si}/n_{Al} = \infty$) (a), ZSM-58 ($n_{Si}/n_{Al} = 40$) (b), ZK-5 (c), Aktivkohle (d), $Cu_2(m-bdc)_2$ (e) und $Cu_2(bdc)_2(dabco)$ (f) bei 20 °C.

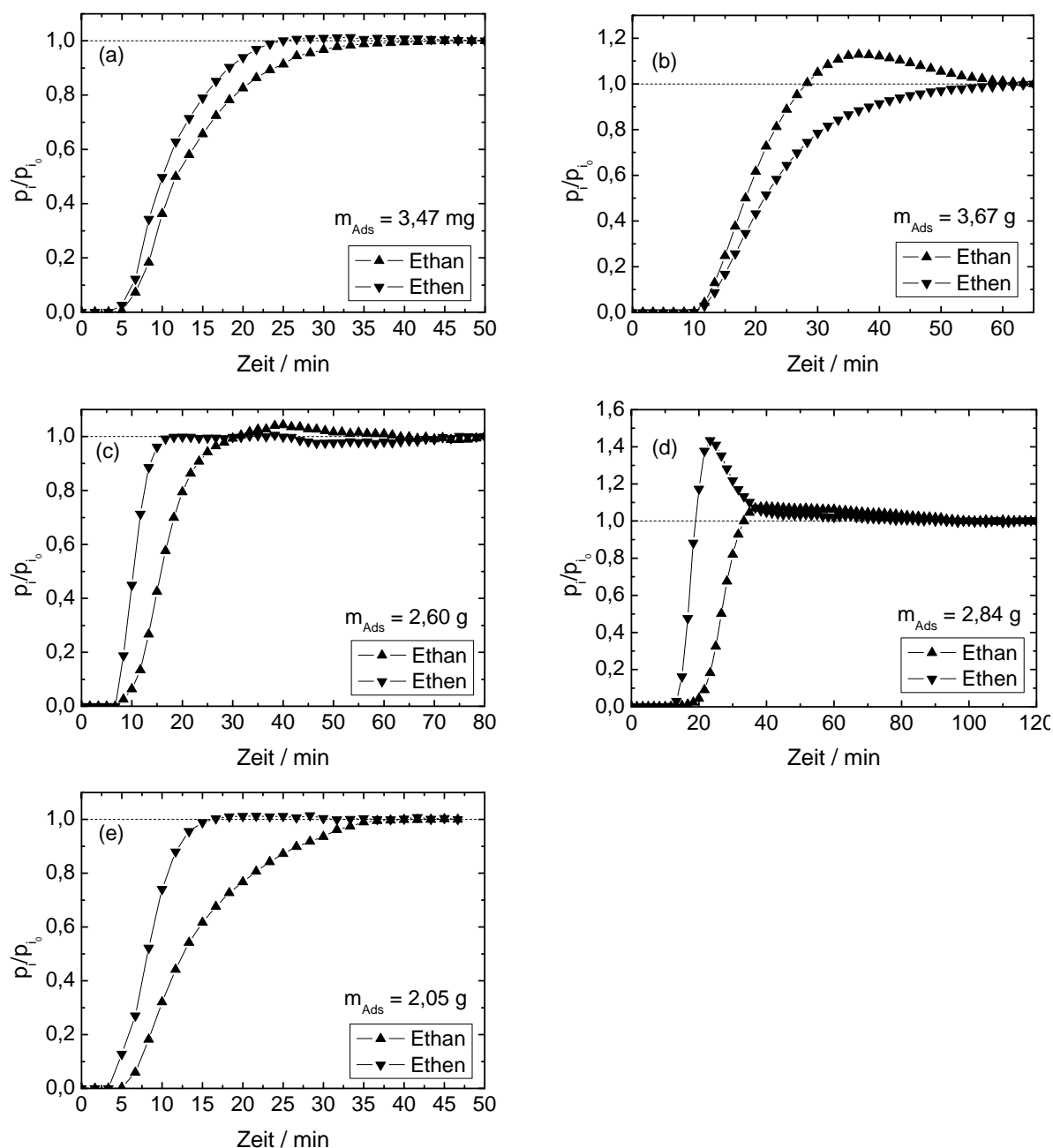


Abbildung 4.95: Durchbruchkurven von Ethan/Ethen-Gemischen an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (a), $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (b), MIL-53-*hydro* (c), MIL-53-*atm* (d) und MIL-96 (e) bei 20 °C.

Am ausgeprägtesten ist die Trennwirkung beim Adsorbens ZK-5, welches einen Trennfaktor von 2,3 aufweist. Das Material besitzt aufgrund des kleinen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses und des damit verbundenen Kationengehalts eine stark polare Oberfläche. Bedingt durch die höhere Polarisierbarkeit von Ethen wird dieses an der ZK-5-Oberfläche deutlich stärker adsorbiert als Ethan. Der große „Überschwinger“ der Ethan-Durchbruchskurve veranschaulicht, dass Ethan von Ethen verdrängt. Die Beladung an Ethan im stationären Zustand (1,1 Gew.-%) ist kleiner

ist als zum Zeitpunkt des Durchbruchs (1,4 Gew.-%). Die Trennwirkung des aluminiumhaltigen ZSM-58 unterscheidet sich nur unwesentlich von derjenigen der aluminiumfreien Modifikation. ZSM-58 mit einem Verhältnis von $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$ besitzt eine Oberfläche, die offenbar zu wenig polar für eine effektive Ethan/Ethen-Trennung ist. Die Auswertung der Durchbruchkurven an den verschiedenen Adsorbentien ist in Tabelle 4.24 zusammengefasst.

Tabelle 4.24 : Auswertung der Durchbruchkurven von Ethan/Ethen-Gemischen mit Partialdrücken von jeweils 50 mbar an verschiedenen Adsorbentien bei 20 °C.

Adsorbens	Adsorptiv	BTT / min	Δt / min	BTC / Gew.-%	DAC / Gew.-%	$\alpha_{\text{Alken,Alkan}}$
ZSM-58 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$	Ethan	5,0	0	0,4	0,9	0,7
	Ethen	5,0		0,4	0,6	
ZSM-58 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$	Ethan	38,3	0	3,3	6,0	0,9
	Ethen	38,3		3,1	5,2	
ZK-5 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1,4$	Ethan	20	1,7	1,4	1,1	2,3
	Ethen	21,7		1,4	2,4	
Aktivkohle	Ethan	25,0	0	2,5	3,9	0,9
	Ethen	25,0		2,4	3,2	
$\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$	Ethan	6,7	0	0,6	1,1	0,9
	Ethen	6,7		0,5	0,9	
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$	Ethan	3,3	0	0,3	0,7	0,7
	Ethen	3,3		0,3	0,5	
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	Ethan	3,3	0	0,2	1,0	0,8
	Ethen	3,3		0,2	0,7	
$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	Ethan	8,3	0	0,6	1,1	1,5
	Ethen	8,3		0,5	1,5	
MIL-53- <i>hydro</i>	Ethan	6,7	0	0,6	1,5	0,7
	Ethen	6,7		0,6	1,0	
MIL-53- <i>atm</i>	Ethan	10	0	0,9	2,0	0,5
	Ethen	10		0,8	0,9	
MIL-96	Ethan	3,3	0	0,4	0,9	0,6
	Ethen	3,3		0,4	1,7	

4.3.2.2 Propan/Propen-Mischungen

Abbildung 4.94 zeigt die Durchbruchskurven von Propan/Propen-Gemischen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Partialdrücke beider Komponenten liegen jeweils bei 50 mbar. In Analogie zum Ethan/Ethen-Gemisch wird zu Beginn der Messung sowohl Propan als auch Propen adsorbiert. Das Propan bricht bei allen gemessenen Temperaturen vor Propen durch. Die Trennzeiten betragen 20 bis 60 Minuten, in Abhängigkeit von der Temperatur (s. Tabelle 4.25). Die Propan-Moleküle werden schwächer an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ gebunden als die Propen-Moleküle. Bei den Durchbruchskurven bei -20 °C fällt auf, dass die Gleichgewichtsbeladung des Propans kleiner ist als die Beladung zum Zeitpunkt des Durchbruchs von Propan. Die starke Verdrängung des Propans durch das Propen wird durch den hohen roll-up-Effekt der Propan-Durchbruchskurve verdeutlicht. Der Partialdruck des Propans ist zu diesem Zeitpunkt etwa doppelt so hoch, wie dessen Eingangspartialdruck. Nach dem Durchbruch des Propens erreichen die Partialdrücke der beiden Komponenten relativ schnell den Gleichgewichtszustand.

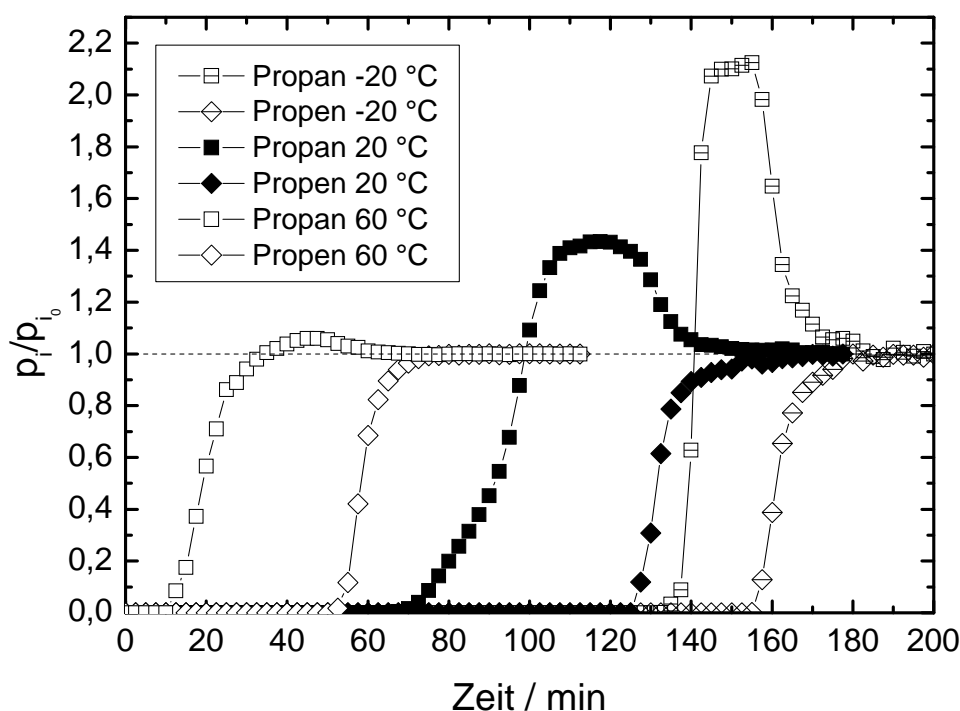


Abbildung 4.96: Durchbruchskurven von Propan/Propen-Gemischen mit Partialdrücken von jeweils 50 mbar an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei -20 °C , 20 °C und 60 °C .

Die Gleichgewichtsbeladungen sind stark temperaturabhängig und variieren zwischen 3,2 und 23,3 Gew.-% für Propan, und zwischen 9,7 und 30,9 Gew.-% für Propen. Hieraus ergeben

sich Trennfaktoren $\alpha_{\text{Alken/Alkan}}$ von 1,4 bis 3,1, welche mit der Temperatur ansteigen. Das Verhältnis der Henry-Konstanten $K_{\text{HPropen}}/K_{\text{HPropan}}$ nimmt ähnliche Werte an wie die Trennfaktoren ($K_{\text{HPropen}}/K_{\text{HPropan}} = 2,4$ bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $K_{\text{HPropen}}/K_{\text{HPropan}} = 6,9$ bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $K_{\text{HPropen}}/K_{\text{HPropan}} = 1,6$ bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Im Einklang mit den Adsorptionsisothermen beobachtet man bei der dynamischen Adsorption höhere Gleichgewichtsbeladungen für die C_3 -Kohlenwasserstoffe als für die C_2 -Kohlenwasserstoffe. Außerdem beobachtet man deutlich ausgeprägtere Plateaus und ein höheres „Überschwingen“ der Propan-Durchbruchskurven im Vergleich zu den C_2 -Durchbruchskurven. Die Trennfaktoren von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ sind im Allgemeinen für das Stoffpaar Propan/Propen etwas kleiner als für Ethan/Ethen.

Tabelle 4.25: Auswertung der Durchbruchskurven von Propan/Propen-Gemischen mit Partialdrücken von jeweils 50 mbar an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Komponente	Temperatur / $^{\circ}\text{C}$	BTT / min	Δt / min	BTC / Gew.-%	DAC / Gew.-%	$\alpha_{\text{Alken,Alkan}}$
Propan	-20	130,0	22,2	25,6	23,3	1,4
Propen		152,2		28,9	30,9	
Propan	20	65,0	60	11,1	12,9	1,8
Propen		125,0		20,4	21,8	
Propan	60	10,0	40	1,5	3,2	3,1
Propen		50,0		7,2	9,7	

Da die Zusammensetzung des aus dem Steamcracker stammenden Produktgemisches in Abhängigkeit von den Edukten und den Prozessbedingungen z.T. stark schwanken kann, wurde zunächst der Einfluss der Konzentration auf die Trennung von Propan/Propen-Gemischen untersucht. Die Abbildungen 4.97 und 4.98 zeigen die Durchbruchskurven von Propan/Propen-Gemischen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei Variation des Partialdrucks der einzelnen Komponenten. Mit steigendem Propen-Partialdruck verschieben sich die Durchbruchzeiten der beiden Gase zu kürzeren Durchbruchzeiten. Außerdem verkürzt sich die Zeit zwischen den Durchbrüchen von Propan und Propen und der Trennfaktor $\alpha_{\text{Propen/Propan}}$ sinkt mit steigendem Propen-Partialdruck.

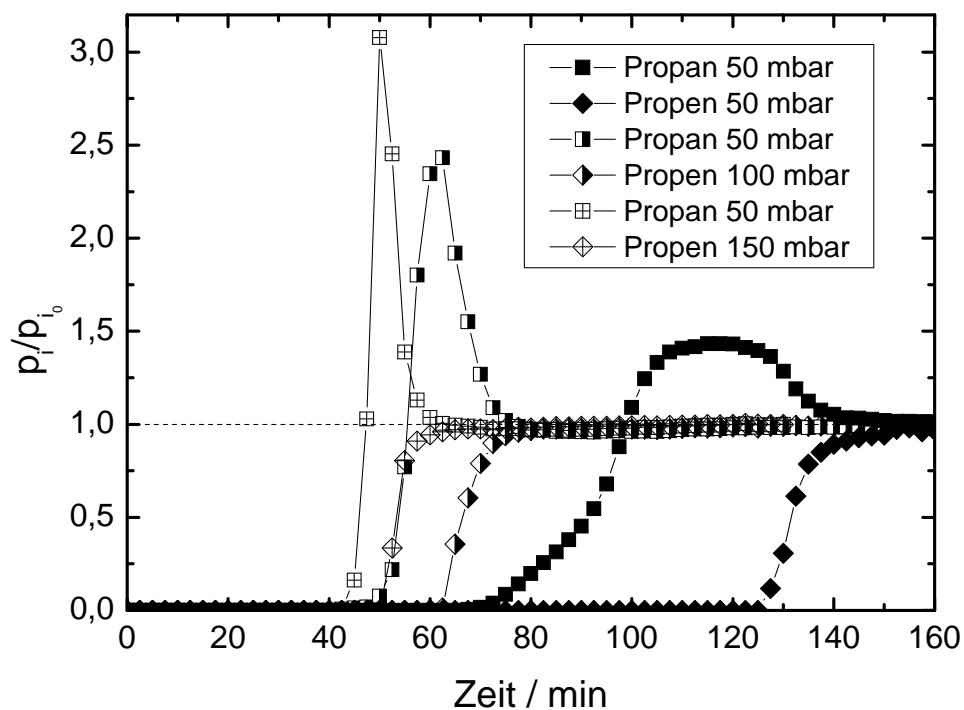


Abbildung 4.97: Durchbruchkurven von Propan/Propen-Gemischen mit unterschiedlichen Partialdrücken an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C.

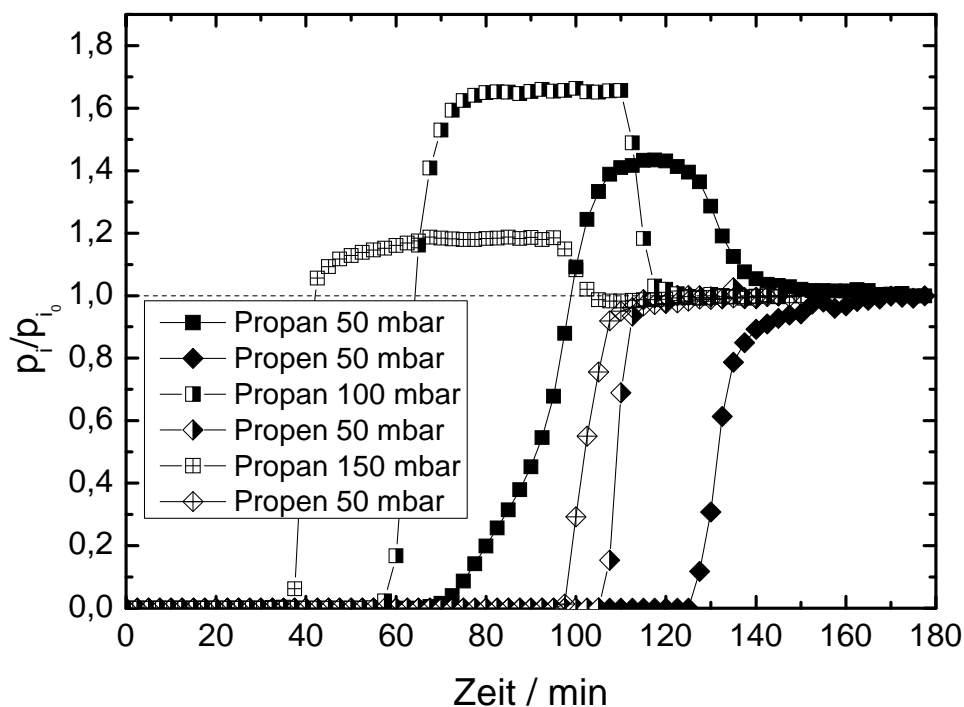


Abbildung 4.98: Durchbruchkurven von Propan/Propen-Gemischen mit unterschiedlichen Partialdrücken an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C.

Mit steigendem Propen- und konstantem Propan-Partialdruck nimmt die Gleichgewichtsbeladung mit Propen zu und diejenige mit Propan sinkt. Auffallend sind die stark ausgeprägten Propan-, „Überschwinger“ bei steigender Propen-Konzentration. Die Durchbruchskurven nehmen einen sehr steilen Verlauf an und der Propan-Partialdruck steigt auf den ca. 3,1-fachen Wert des Eingangspartialdrucks an. Das Propan wird zu diesem Zeitpunkt in hohem Maße von Propen aus dem Adsorbens verdrängt. Der Propan-Partialdruck fällt nach dem Durchbruch von Propen sehr schnell wieder auf den Normalwert ab.

Mit steigendem Propan- und konstantem Propen-Partialdruck verschiebt sich der Durchbruch beider Komponenten ebenfalls zu kürzeren Zeiten, jedoch verlängern sich die Trennzeiten ΔT . In Folge dessen kann man ausgeprägte Plateau-Bildungen bei den Propan-, „Überschwängern“ beobachten. Die Propan-Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens nimmt bei steigender Propan-Konzentration zu, diejenige von Propen nimmt ab. In Analogie zum Ethan/Ethen-Gemisch bewirkt die Erhöhung der Alkan-Konzentration im Gasgemisch eine Erhöhung des Trennfaktors $\alpha_{\text{Propen/Propan}}$. Die Auswertung der Durchbruchskurven ist in Tabelle 4.26 zusammengefasst.

Tabelle 4.26: Auswertung der Durchbruchskurven von Propan/Propen-Gemischen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei verschiedenen Partialdrücken und 20 °C. Die Masse des Adsorbens beträgt bei allen Versuchen 2,12 g.

Komponente	Partialdruck / mbar	BTT / min	Δt / min	BTC / Gew.-%	DAC / Gew.-%	$\alpha_{\text{Alken,Alkan}}$
Propan	50	65,0	60	11,1	12,9	1,8
Propen	50	125,0		20,4	21,8	
Propan	50	42,5	15	7,3	7,4	1,6
Propen	100	57,5		18,8	23,2	
Propan	50	40,0	7,5	6,8	6,3	1,5
Propen	150	47,5		23,2	26,7	
Propan	100	52,2	53,3	17,9	10,1	3,5
Propen	50	102,5		16,7	17,9	
Propan	150	30,0	65	15,5	15,4	3,4
Propen	50	95,0		15,4	16,8	

Die Abbildungen 4.99 und 4.100 zeigen die Durchbruchkurven von Propan/Propen-Gemischen an verschiedenen Adsorbentien bei 20 °C. Auf die Darstellung der Durchbruchkurven an Aktivkohle wurde an dieser Stelle verzichtet, da die Kurven von Propan und Propen an diesem Adsorbens nahezu deckungsgleich verlaufen.

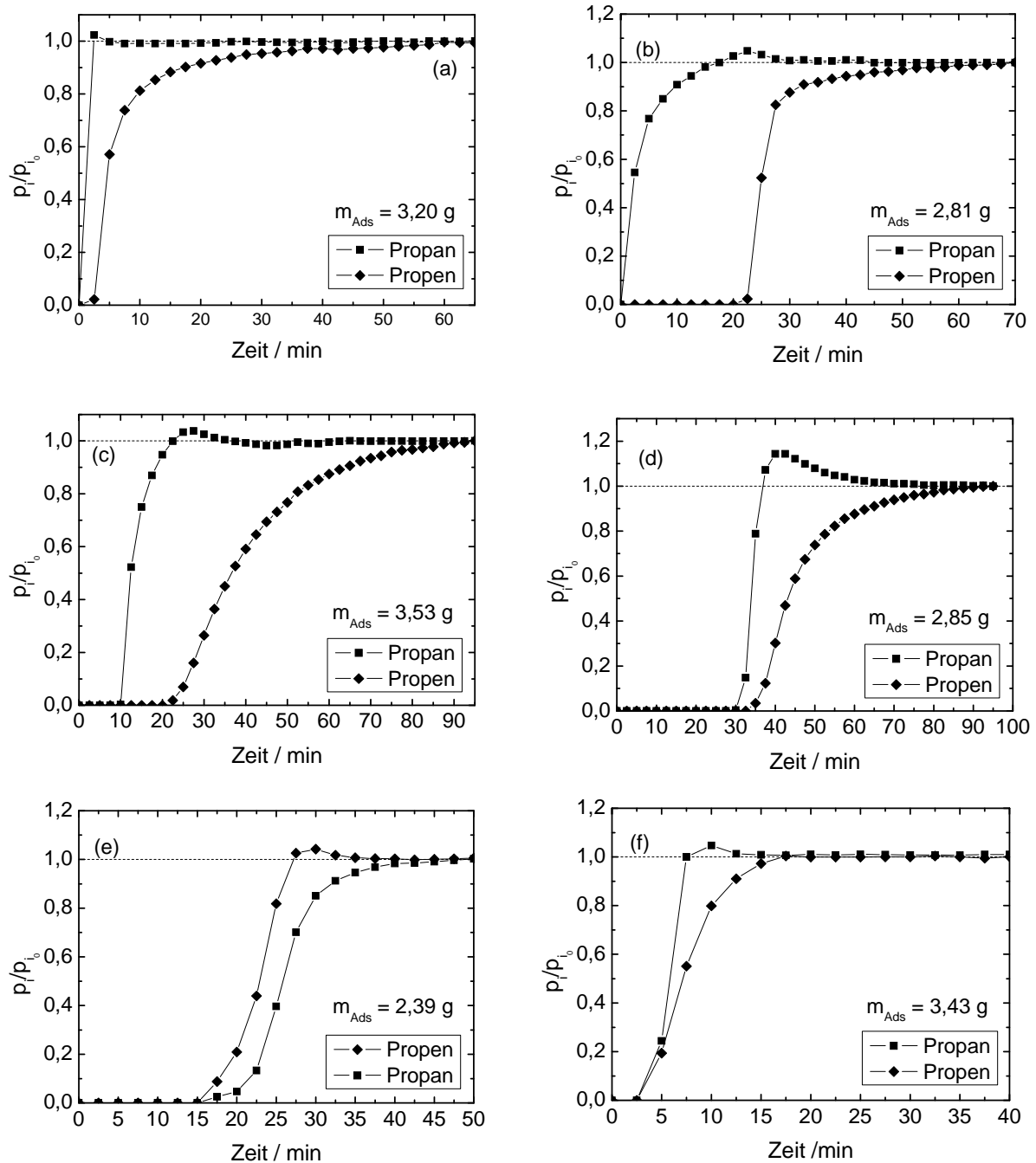


Abbildung 4.99: Durchbruchkurven von Propan/Propen-Gemischen an ZSM-58 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$) (a), ZSM-58 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$) (b), ZK-5(c), $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ (d), $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (e) und $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (f) bei 20 °C.

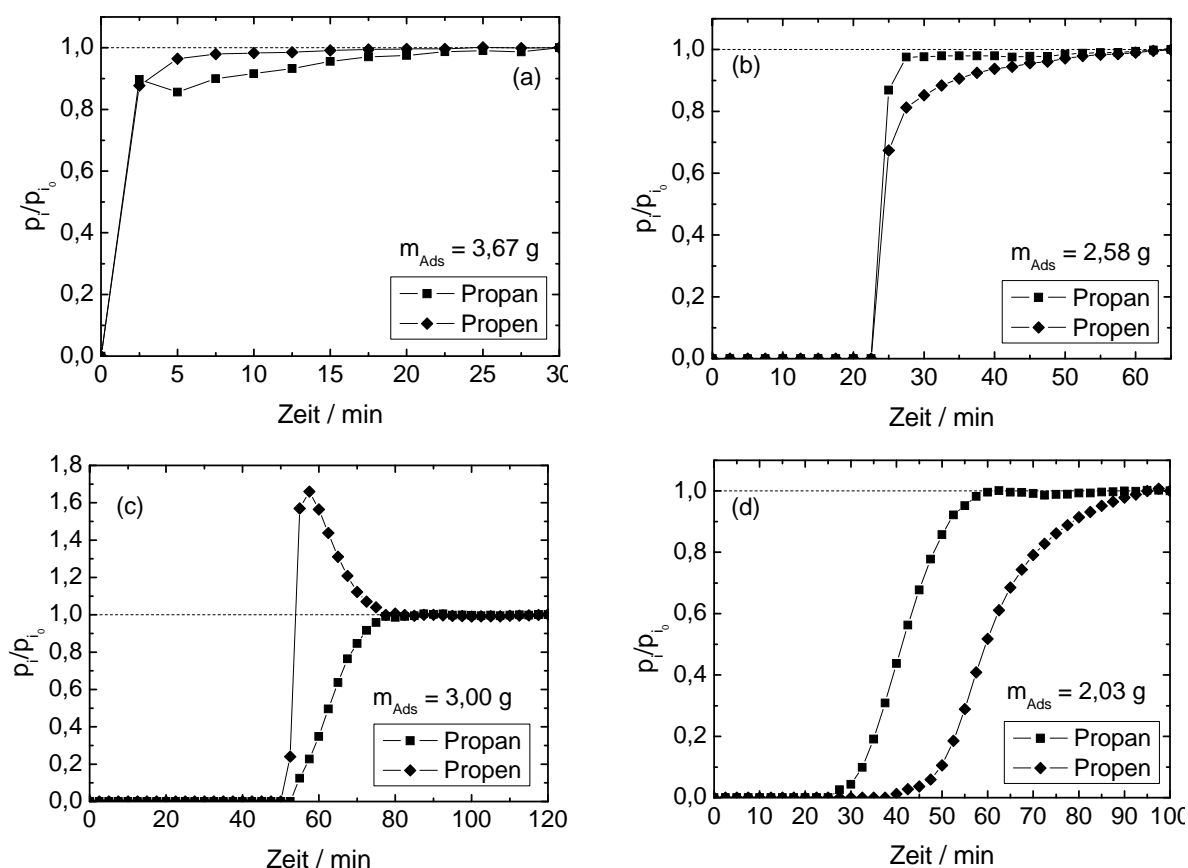


Abbildung 4.100: Durchbruchkurven von Propan/Propen-Gemischen an $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (a), MIL-53-*hydro* (b), MIL-53-*atm* (c) und MIL-96(d) bei 20 °C.

Es zeigt sich, dass die Gleichgewichtsbeladungen bei allen untersuchten Materialien im Vergleich zu $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ relativ klein sind. Sie liegen im Bereich von 0,2-10,4 Gew.-% (s. Tabelle 4.27). Aus Ausbildung 4.99 wird deutlich, dass die Zeolithe von allen untersuchten Adsorbentien die höchsten Trenneffekte aufweisen. Die Abmessungen der 8-Ring-Porenöffnungen dieser Aluminiumsilikate liegen zwischen den kritischen Durchmessern von Propan und von Propen, so dass die Diffusion von Propan im Vergleich zu derjenigen von Propen deutlich gehemmt ist [26]. Aus diesem Grund bricht das sterisch gehinderte Propan vor Propen durch. Vor allem bei der aluminiumhaltigen Form von ZSM-58 unterscheiden sich die Durchbruchzeiten deutlich: Propan bricht gleich zu Beginn der Messung durch während der Propen-Durchbruch erst nach 20 Minuten einsetzt. Dies führt zu Gleichgewichtsbeladungen von 0,4 Gew.-% (Propan) und 3,3 Gew.-% (Propen), mit einem Trennfaktor von 8,1.

Beim aluminiumfreien ZSM-58 erfolgen die Durchbrüche der beiden Komponenten gleichzeitig zu Beginn der Messung. Der Propan-Partialdruck steigt jedoch sehr steil auf einen

Wert an, der über dem Eingangspartialdruck liegt. Propan wird fast überhaupt nicht adsorbiert (0,3 Gew.-%). Die Durchbruchskurve von Propen hingegen verläuft deutlich flacher und erreicht den Eingangspartialdruck erst nach ca. 55 Minuten, was zu einer deutlich höheren Gleichgewichtsbeladung führt (0,9 Gew.-%). Hieraus berechnet sich ein Trennfaktor $\alpha_{\text{Propen/Propan}}$ von 3,3. Die beiden Modifikationen des ZSM-58 zeigen trotz identischer Kristallstruktur ein unterschiedliches Verhalten bei der dynamischen Adsorption. Aufgrund der polareren Oberfläche des aluminiumhaltigen Materials wird das Olefin besser adsorbiert als in der aluminiumfreien Form von ZSM-58. *Ruthven et al.* zeigten, dass die Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an kationenfreien 8-Ring-Zeolithen deutlich geringer ist als an den entsprechenden Kationen-haltigen Zeolithen. Außerdem wurde gezeigt, dass bei 8-Ring-Zeolithen bereits minimale Änderungen des Durchmessers der Porenöffnungen sehr starke Auswirkungen auf die Diffusion der Kohlenwasserstoffe und somit auf die Form der Durchbruchskurven haben [166]. Die Durchbruchskurven von Propan und Propen an dem 8-Ring-Zeolith ZK-5, zeigen, dass zu Beginn der Messung beide Komponenten adsorbiert werden. Propan bricht nach 7,5 Minuten und Propen nach 20 Minuten durch. Beide Kohlenwasserstoffe können getrennt werden mit einem Trennfaktor $\alpha_{\text{Propen/Propan}}$ von 3,0 getrennt werden.

An den untersuchten metallorganischen Koordinationspolymeren ist eine Trennung von Propan/Propen-Gemischen deutlich schwieriger durchzuführen. Die dynamische Adsorption von Propan und Propen an $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ führt zu einer Gleichgewichtsbeladung von 4,0 Gew.-% (Propan) und 5,7 Gew.-% (Propen). Propen wird bevorzugt adsorbiert mit einem Trennfaktor $\alpha_{\text{Propen/Propan}}$ von 1,5. In Analogie zu $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ tritt während der Adsorption des Propan/Propen-Gemisches ein Farbwechsel von dunkelblau zu dunkeltürkis auf, was für eine Wechselwirkung des Alkens mit der freien Koordinationsstelle des Kupfers spricht. Die Gleichgewichtsbeladungen an MIL-96 sind etwa doppelt so hoch wie bei $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$, der Trennfaktor ist mit 1,5 vergleichbar. Weder der bei hydrothermalen noch der bei atmosphärischen Bedingungen hergestellte MIL-53 ermöglichen eine effektive Trennung eines Propan/Propen-Gemisches. MIL-53-*atm* zeigt lediglich einen ausgeprägteren „Überschwinger“ und besitzt ca. doppelt so hohe Gleichgewichtsbeladungen wie das unter hydrothermalen Bedingungen hergestellte Material. Dies deutet darauf hin, dass bei den gewählten Bedingungen der dynamischen Adsorption an MIL-53-*hydro* keine Strukturumwandlung von np zu lp stattfindet. Der sogenannte „Atmungseffekt“ von MIL-53-*hydro* kann für eine Trennung nicht ausgenutzt werden. Abbildung 4.101 zeigt die

Durchbruchskurven eines Propan/Propen-Gemisches mit den Partialdrücken $p_{\text{Propan}} = 500$ mbar und $p_{\text{Propen}} = 200$ mbar. Bei diesen Partialdrücken sollte MIL-53-*hydro* gegenüber Propan in der np-Form und gegenüber Propen in der lp-Form vorliegen, so dass aufgrund eines sterischen Effektes deutlich mehr Propen adsorbiert werden könnte. Es zeigt sich jedoch, dass beide Komponenten gleichzeitig durchbrechen und sich kein Trenneffekt einstellt. Der Partialdruck von Propen ist hoch genug, um den Übergang von np nach lp zu bewirken. Wahrscheinlich ist die lp-Form dann gleichzeitig für Propan und Propen zugänglich. Eine Trennung bleibt aus, da der Gleichgewichtseffekt zu klein ist.

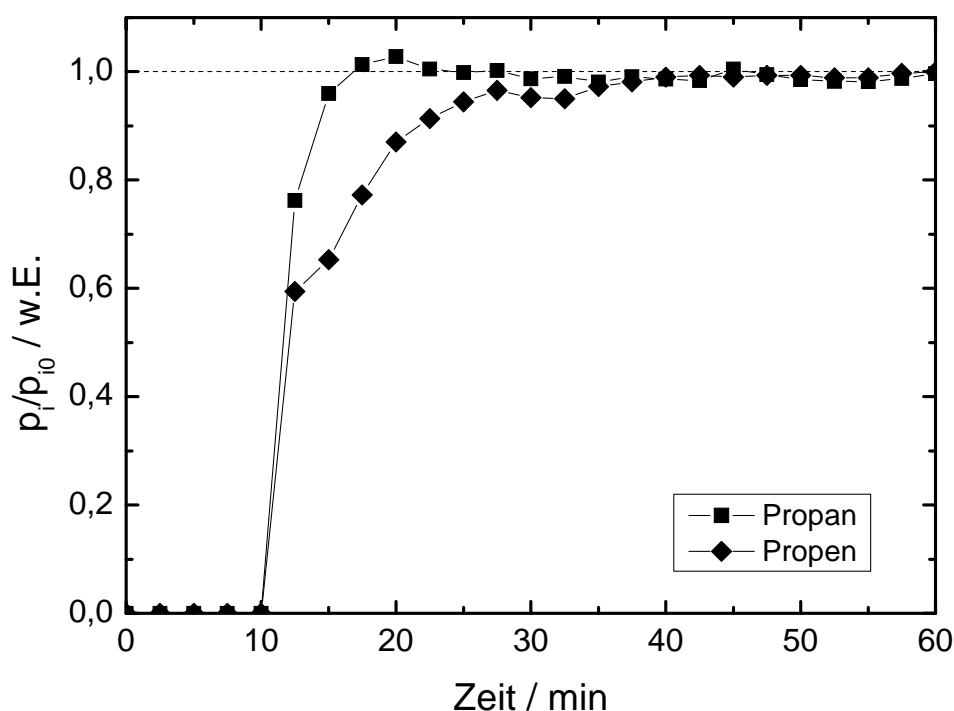


Abbildung 4.101: Durchbruchskurven von Propan und Propen an MIL-53-*hydro* mit den Partialdrücken $p_{\text{Propan}} = 500$ mbar und $p_{\text{Propen}} = 200$ mbar.

In $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ scheinen die Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbens und den C_3 -Kohlenwasserstoffen relativ gering zu sein, da die Gleichgewichtsbeladungen bezogen auf das relative Porenvolumen sehr klein sind und der Trennfaktor $\alpha_{\text{Propen/Propan}}$ im Bereich von 1 auf eine unspezifische Adsorption von Alkan und Alken schließen lässt. Eine noch schwächere Adsorption beobachtet man erwartungsgemäß bei den Materialien $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$. In Tabelle 4.27 ist die Auswertung der Durchbruchskurven von Propan/Propen-Gemischen an verschiedenen Adsorbentien zusammengefasst.

Tabelle 4.27: Auswertung der Durchbruchskurven von Propan/Propen-Gemischen mit Partialdrücken von jeweils 50 mbar an verschiedenen Adsorbentien bei 20 °C.

Adsorbens	Adsorptiv	BTT / min	ΔT / min	BTC / Gew.-%	DAC / Gew.-%	$\alpha_{\text{Alken,Alkan}}$
ZSM58 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$	Propan	0	0	0	0,3	3,3
	Propen	0		0	0,9	
ZSM58 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 40$	Propan	0	20,0	0	0,4	8,1
	Propen	20,0		2,4	3,3	
ZK-5 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1,4$	Propan	7,5	12,5	0,8	1,4	3,0
	Propen	20,0		2,0	4,0	
$\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$	Propan	27,5	5,0	3,5	4,0	1,5
	Propen	32,5		4,0	5,7	
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$	Propan	15,0	0	2,2	3,1	0,8
	Propen	15,0		2,1	3,9	
$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	Propan	2,5	0	0,3	0,6	1,5
	Propen	2,5		0,2	0,8	
$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$	Propan	0	0	0	0,3	0,7
	Propen	0		0	0,2	
MIL-53- <i>hydro</i>	Propan	22,5	0	3,0	3,4	1,1
	Propen	22,5		3,1	3,6	
MIL-53- <i>atm</i>	Propan	52,5	2,5	6,7	7,6	0,7
	Propen	50,0		6,1	5,3	
MIL-96	Propan	25,0	12,5	4,4	7,4	1,5
	Propen	37,5		6,3	10,4	

4.3.2.3 *n*-Butan/1-Buten-Mischungen

Die dynamische Adsorption von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen mit Partialdrücken von jeweils 50 mbar an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Abbildung 4.102 dargestellt. Nach einer anfänglichen Phase während der beide Komponenten adsorbiert werden ist das Adsorbens bei 5 °C nach 82,1 Minuten an *n*-Butan gesättigt und ein schneller Durchbruch dieser Komponente kann beobachtet werden. Der „Überschwinger“ deutet wieder auf die Verdrängung des *n*-Butans durch das stärker gebundene 1-Buten hin. Nach 112,9 Minuten bricht schließlich 1-Buten durch.

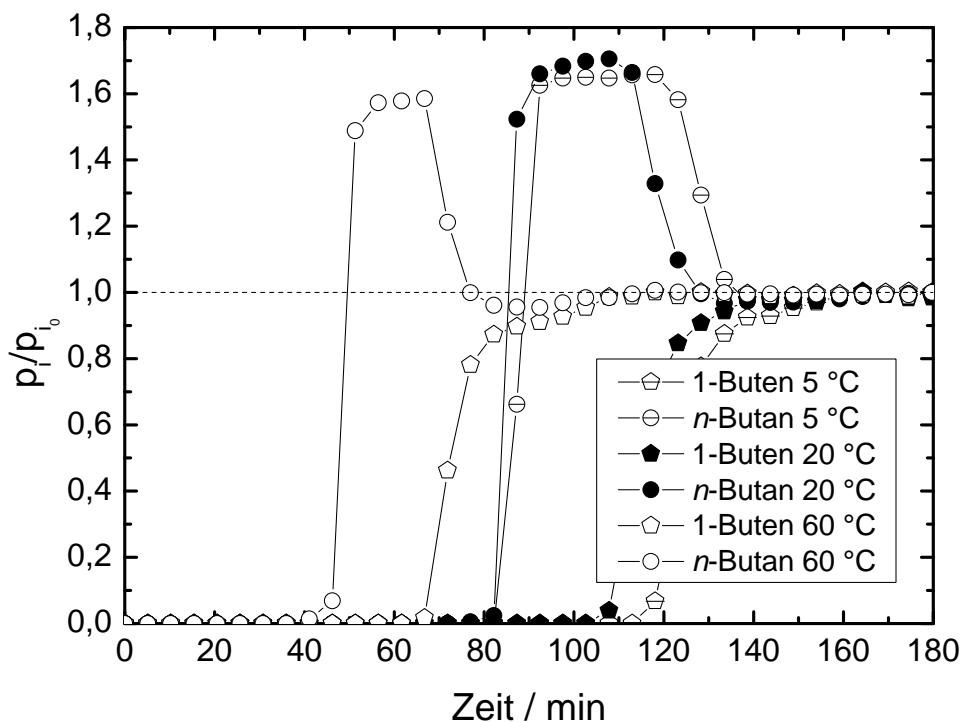


Abbildung 4.102: Durchbruchskurven von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen mit Partialdrücken von jeweils 50 mbar an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$ und $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Verdrängung des *n*-Butans wird durch die Gleichgewichtsbeladung verdeutlicht, die kleiner ist als die Beladung zum Zeitpunkt des Durchbruchs von *n*-Butan. Die berechneten Gleichgewichtsbeladungen liegen für *n*-Butan bei 14,9 Gew.-% und für 1-Buten bei 29,1 Gew.-%, was einem Trennfaktor $\alpha_{1\text{-Buten}/n\text{-Butan}}$ von 2,0 entspricht. Erwartungsgemäß nehmen die Durchbruchzeiten und die Gleichgewichtsbeladungen mit steigender Temperatur ab, während sich die Trennzeiten Δt und die Trennfaktoren $\alpha_{1\text{-Buten}/n\text{-Butan}}$ nur unwesentlich verändern. Die Auswertung der Durchbruchskurven von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei verschiedenen Temperaturen ist in Tabelle 4.28 zusammengefasst.

Die Gleichgewichtsbeladungen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ mit den C_4 -Kohlenwasserstoffen sind höher als mit den C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffen. Dies steht im Einklang mit den Adsorptionsisothermen, welche ebenfalls die höchsten Beladungen für die Adsorption der C_4 -Adsorptive aufweisen. Die Trennfaktoren bei der dynamischen Adsorption von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen liegen bei ca. 2 und somit im Bereich der Trennung von Propan/Propen-Gemischen.

Tabelle 4.28: Auswertung der Durchbruchskurven von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen mit Partialdrücken von jeweils 50 mbar an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C.

Komponente	Temperatur / °C	BTT / min	Δt / min	BTC / Gew.-%	DAC / Gew.-%	$\alpha_{\text{Alken,Alkan}}$
<i>n</i> -Butan	5	82,1	30,8	18,5	14,9	2,0
1-Buten		112,9		24,6	29,1	
<i>n</i> -Butan	20	71,9	30,8	16,2	14,2	1,9
1-Buten		102,7		22,3	25,5	
<i>n</i> -Butan	60	35,9	25,7	8,1	10,5	2,0
1-Buten		61,6		13,4	20,7	

Der zeitliche Verlauf der dynamischen Adsorption eines *n*-Butan/1-Buten-Gemisches an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ist in Abbildung 4.103 dargestellt. Das Fortschreiten der Adsorption kann auch bei den C_4 -Kohlenwasserstoffen anhand des starken Farbumschlags von dunkelviolett zu hellblau sehr gut beobachtet werden.

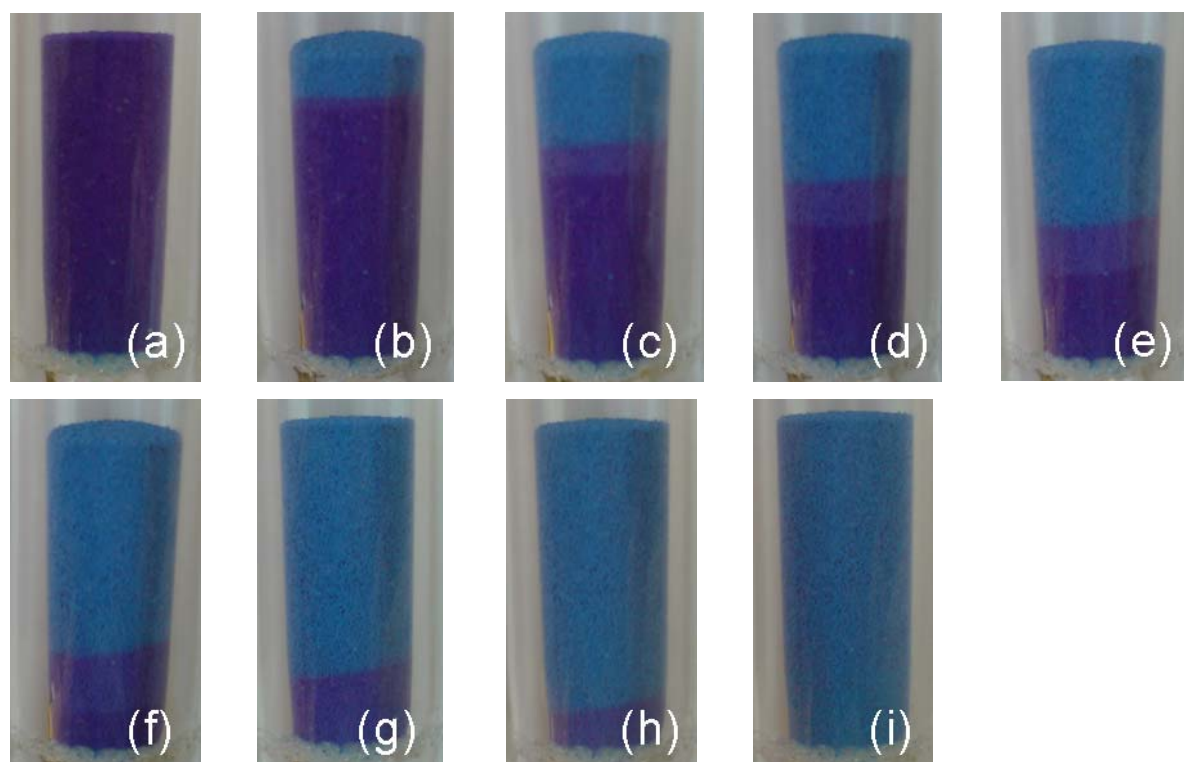


Abbildung 4.103: Zeitlicher Verlauf des Durchbruchs einer *n*-Butan/1-Buten-Mischung bei 0 °C nach 0 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 45 min (d), 60 min (e), 75 min (f), 90 min (g), 105 min (h), 160 min (i).

Man sieht, dass sich im zeitlichen Verlauf der Adsorption zwei verschiedene Schichten in der Schüttung ausbilden, die sich immer weiter voneinander trennen. Die vorauslaufende hellviolette Schicht besteht aus dem Adsorbat *n*-Butan/ $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. Auf diese Schicht folgt die Massentransferzone des 1-Butens. In der hellblauen Schicht, die durch die Wechselwirkung zwischen 1-Buten und den Kupferionen bewirkt wird, setzt sich das Adsorbat aus *n*-Butan/1-Buten/ $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ zusammen. Neben den höheren Adsorptionswärmen der Alkene ist der Farbumschlag, der auch mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht werden kann (vgl. Kapitel 4.2.6), ein Indiz dafür, dass tatsächlich die elektronenreichere Doppelbindung des Alkens stärker mit den Kupferionen in der Struktur von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ in Wechselwirkung tritt als das gesättigte Alkan. Müller *et al.* haben beschrieben, dass elektronenreiche Moleküle wie Amine, Wasser, Alkohole und Thiophene dank der freien Koordinationsstelle des Kupfers in $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ aus einem Stickstoffstrom entfernt werden können [142].

Der Einfluss des Partialdrucks der Komponenten auf die Durchbruchskurven ist in den Abbildungen 4.104 und 4.105 dargestellt.

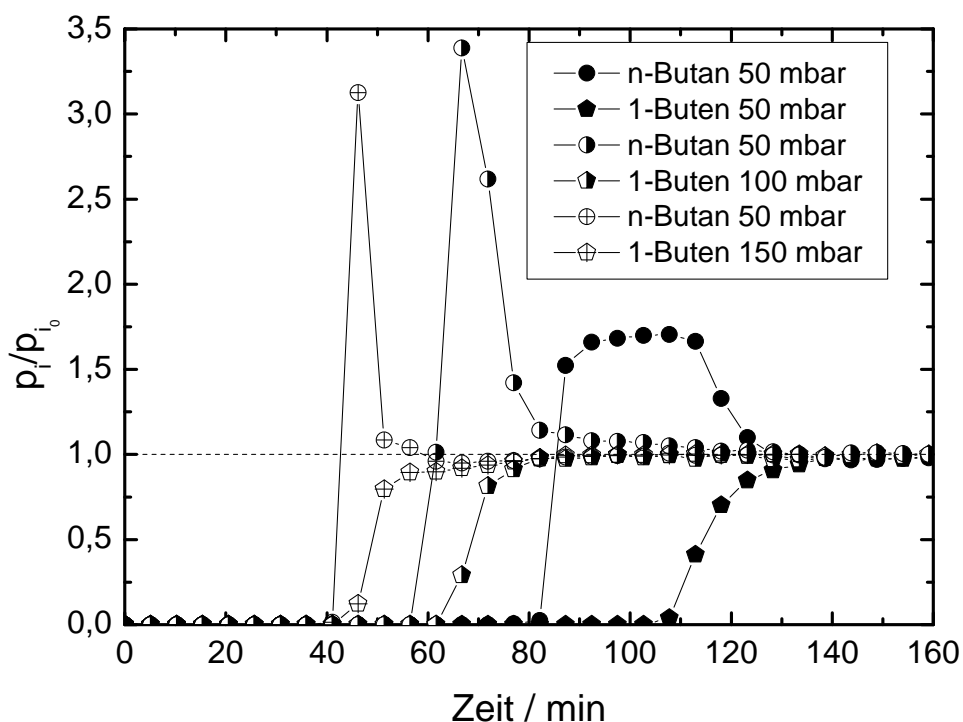


Abbildung 4.104: Durchbruchskurven von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen mit verschiedenen Partialdrücken an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C.

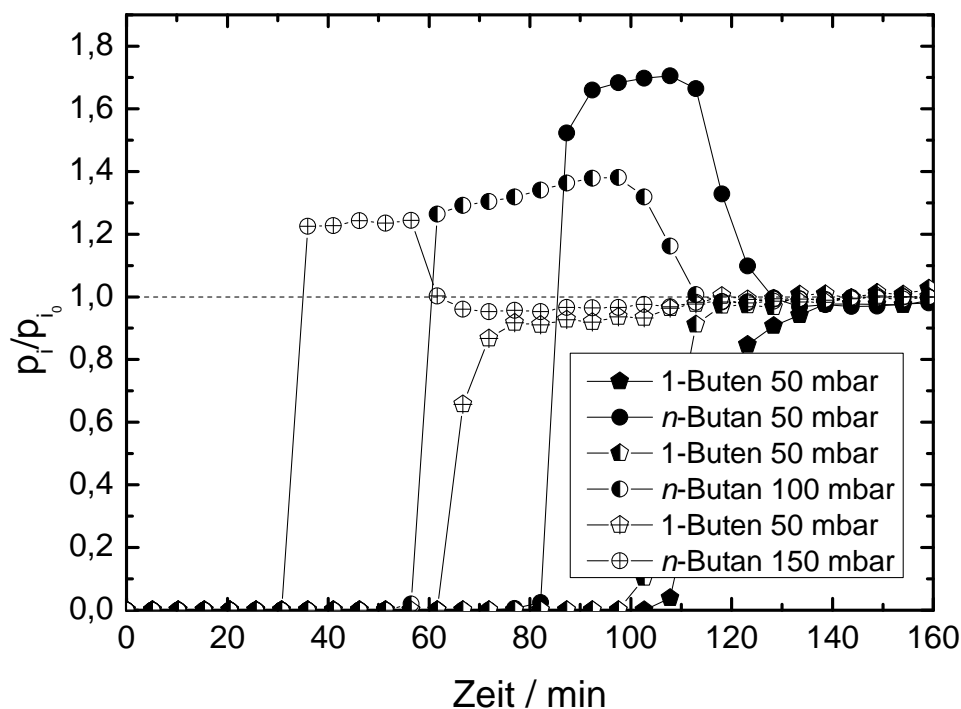


Abbildung 4.105: Durchbruchskurven von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen mit verschiedenen Partialdrücken an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C.

Bei 20 °C und Partialdrücken von jeweils 50 mbar kann das *n*-Butan/1-Buten-Gemisch getrennt werden mit einem Trennfaktor $\alpha_{1\text{-Buten}/n\text{-Butan}}$ von 1,9 und Gleichgewichtsbeladungen von 14,2 Gew.-% (*n*-Butan) und 25,5 Gew.-% (1-Buten). Bei steigendem 1-Buten-Partialdruck verschieben sich die Durchbrüche der beiden Komponenten zu kürzeren Zeiten, ebenso verkürzen sich die Trennzeiten Δt . Die 1-Buten-Gleichgewichtsbeladungen nehmen mit steigendem 1-Buten-Partialdruck zu, während sie für *n*-Butan abnehmen. Auffallend sind die ausgeprägten „Überschwinger“ der *n*-Butan-Durchbruchskurve mit Partialdrücken, die 3,5-fach über dem Eingangs-Partialdruck liegen. Das *n*-Butan wird offenbar von 1-Buten verdrängt.

Bei steigendem *n*-Butan- und konstantem 1-Buten-Partialdruck verkürzen sich die Durchbruchzeiten der beiden Komponenten ebenfalls, die Trennzeiten Δt vergrößern sich jedoch. Die Gleichgewichtsbeladung von 1-Buten nimmt deutlich ab, diejenige von *n*-Butan verändert sich nur wenig zu höheren Werten. Auch bei höheren *n*-Butan-Partialdrücken wird dieses Alkan in hohem Maße von 1-Buten verdrängt: die Beladungen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ an *n*-Butan sind zum Zeitpunkt des Durchbruchs höher als im stationären Zustand. Aufgrund des höheren Partialdrucks von *n*-Butan und der daraus folgenden schnellen Sättigung des Adsorbens, bildet sich bei dessen „Überschwinger“ ein ausgeprägtes Plateau aus. Die

Erhöhung des *n*-Butan-Partialdrucks führt in Analogie zu den C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffen zu einer Erhöhung des Trennfaktors $\alpha_{1\text{-Buten}/n\text{-Butan}}$. In Tabelle 4.29 ist die Auswertung der bei verschiedenen Partialdrücken gemessenen Durchbruchskurven zusammengefasst.

Tabelle 4.29: Auswertung der Durchbruchskurven von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen mit verschiedenen Partialdrücken an Cu₃(btc)₂ bei 20 °C.

Komponente	Partialdruck / mbar	BTT / min	Δt / min	BTC / Gew.-%	DAC / Gew.-%	$\alpha_{\text{Alken,Alkan}}$
<i>n</i> -Butan	50	71,9	30,8	16,2	14,2	1,9
1-Buten	50	102,7		22,3	25,5	
<i>n</i> -Butan	50	56,5	5,1	12,7	7,4	2,1
1-Buten	100	61,6		26,8	30,5	
<i>n</i> -Butan	50	35,9	5,2	8,1	7,5	1,5
1-Buten	150	41,1		26,8	33,6	
<i>n</i> -Butan	100	51,3	46,2	23,1	19,5	2,5
1-Buten	50	97,5		21,2	23,5	
<i>n</i> -Butan	150	30,8	30,8	20,8	14,0	2,6
1-Buten	50	61,6		13,4	16,5	

Abbildung 4.106 zeigt die Durchbruchskurven von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen an verschiedenen Adsorbentien. Die Durchbruchskurven der C₄-Kohlenwasserstoffe an den Zeolithen ZSM-58 und ZK-5 wurden nicht untersucht, da die 8-Ring-Porenöffnung für einen effizienten Adsorptionsprozess dieser Kohlenwasserstoffe zu klein ist. Ebenso wurde auf die Abbildung der Durchbruchskurven an Aktivkohle und an Zn₂(bdc)₂(bpy) verzichtet, da die Kurven beider Komponenten nahezu deckungsgleich verlaufen und somit keine Trennung mit Hilfe dieser Materialien realisierbar ist. Zudem ähneln sich die Durchbruchskurven von C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen an Zn₂(bdc)₂(bpy), d.h. es tritt praktisch keine Adsorption auf und beide Komponenten brechen schnell nach Messbeginn durch. Die Messung der Durchbruchskurven von *n*-Butan und 1-Buten an den untersuchten metallorganischen Koordinationspolymeren zeigt, dass sowohl das Alkan als auch das Alken relativ früh durchbrechen. Aus diesem Grund ist die Gleichgewichtsbeladung der einzelnen C₄-Komponenten bei diesen Adsorbentien relativ klein und liegt typischerweise zwischen 1 und 9 Gew.-%. Cu₂(bdc)₂(dabco), Cu₂(bdc)₂(bpy), MIL-53-*atm* und MIL-53-*hydro* sind für eine

n-Butan/1-Buten-Trennung ungeeignet, da der Trennfaktor $\alpha_{1\text{-Buten}/n\text{-Butan}}$ für diese Adsorbentien annähernd 1 beträgt. Diese Materialien zeigen keine ausgeprägte Affinität gegenüber dem Alkan oder dem Alken.

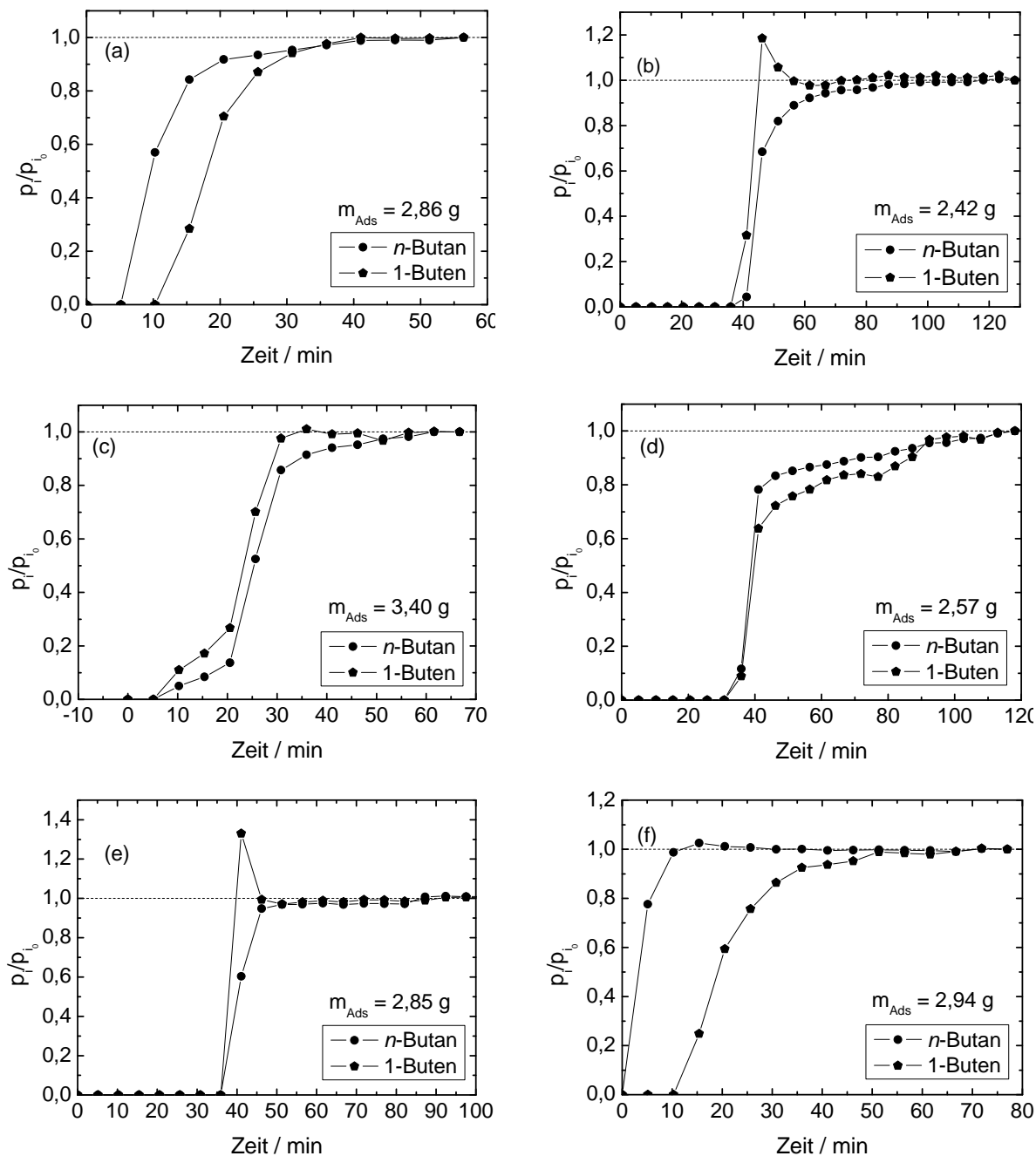


Abbildung 4.106: Durchbruchkurven von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen an $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ (a), $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$, (b) $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ (c), MIL-53-*hydro* (d), MIL-53-*atm* (e) und MIL-96 (f) bei 20 °C.

Eine bessere Trennung von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen kann man mit $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ als Adsorbens beobachten. Die Durchbruchzeiten von 5,1 Minuten (*n*-Butan) und 10,3 Minuten

(1-Buten) ermöglichen unter den angewandten Bedingungen eine Trennzeit von 5,2 Minuten. Die Gleichgewichtsbeladungen von 2,0 Gew.-% für das Alkan und 3,1 Gew.-% für das entsprechende Alken zeigen eine bevorzugte Alken-Adsorption mit einem Trennfaktor $\alpha_{1\text{-Buten}/n\text{-Butan}}$ von 1,6. Auch hier kann man einen Farbwechsel von dunkelblau nach türkis beobachten. Bei MIL-96 bricht *n*-Butan sofort nach Messbeginn durch, während 1-Buten für mehr als 10 Minuten komplett adsorbiert wird. Die Gleichgewichtsbeladungen unterscheiden sich dementsprechend mit 0,9 Gew.-% (*n*-Butan) und 4,9 Gew.-% (1-Buten) stark voneinander und ergeben einen Trennfaktor $\alpha_{1\text{-Buten}/n\text{-Butan}}$ von 6,0. Die Adsorptionsisothermen beider C₄-Kohlenwasserstoffe an MIL-96 sind nahezu identisch. Der sofortige Durchbruch des *n*-Butans lässt darauf schließen, dass die Abmessungen dieses Moleküls nahe am Porendurchmesser liegen, so dass die Diffusion des Adsorptivs in den Poren von MIL-96 stark gehemmt ist. Außerdem ist auch eine stärkere Wechselwirkung des 1-Butens mit dem Gerüst denkbar. MIL-96 zeigt von allen hier untersuchten Adsorbentien den höchsten Trenneffekt beim Einsatz von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen. Die Beladungen der verschiedenen Adsorbentien ist in Tabelle 4.30 zusammengefasst.

Tabelle 4.30: Auswertung der Durchbruchkurven von *n*-Butan/1-Buten-Gemischen mit Partialdrücken von jeweils 50 mbar an verschiedenen Adsorbentien bei 20 °C.

Adsorbens	Adsorptiv	BTT / min	Δt / min	BTC / Gew.-%	DAC / Gew.-%	$\alpha_{\text{Alken,Alkan}}$
Cu ₂ (<i>m</i> -bdc) ₂	<i>n</i> -Butan	5,1	5,2	0,9	2,0	1,6
	1-Buten	10,3		1,7	3,1	
Cu ₂ (bdc) ₂ (dabco)	<i>n</i> -Butan	35,9	0	6,9	9,5	0,8
	1-Buten	35,9		6,7	7,7	
Cu ₂ (bdc) ₂ (bpy)	<i>n</i> -Butan	5,1	0	0,7	3,6	0,8
	1-Buten	5,1		0,7	2,9	
MIL-53- <i>hydro</i>	<i>n</i> -Butan	30,8	0	5,7	8,3	1,1
	1-Buten	30,8		5,5	8,7	
MIL-53- <i>atm</i>	<i>n</i> -Butan	35,9	0	6,0	6,6	0,9
	1-Buten	35,9		5,8	5,7	
MIL-96	<i>n</i> -Butan	0	10,3	0	0,9	6,0
	1-Buten	10,3		2,3	4,9	

4.3.3 Fazit

Mit Hilfe von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ist es gelungen, alle in dieser Arbeit eingesetzten Alkan/Alken-Gemische mit relativ hohen Gleichgewichtsbeladungen zu trennen. Der Trennfaktor $\alpha_{\text{Alken/Alkan}}$ liegt dabei in der Regel zwischen 2 und 4 und ist abhängig von den Versuchsbedingungen. Die experimentell ermittelten Adsorptionseenthalpien der Alkane sind geringfügig kleiner als diejenigen der entsprechenden Alkene. Die Adsorptionseenthalpien der Kohlenwasserstoffe an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ lassen darauf schließen, dass die Adsorptiv-Moleküle über Physisorption auf der Adsorbensoberfläche gebunden sind. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung des Alkens und der freien Koordinationsstelle des Kupfers in $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ lassen sich kurzkettige Alkan/Alken-Gemische auftrennen. Außerdem kann eine Wechselwirkung zwischen der freien Koordinationsstelle des Kupfers und Molekülen mit Quadrupolmomenten beobachtet und für Trennprozesse eingesetzt werden [109]. Abbildung 4.107 zeigt das Verhältnis der aus den Adsorptionsisothermen ermittelten adsorbierten Stoffmengen von Alken und Alkan $\Gamma_{\text{Alken}}/\Gamma_{\text{Alkan}}$ bei 50 mbar in Abhängigkeit von der Temperatur.

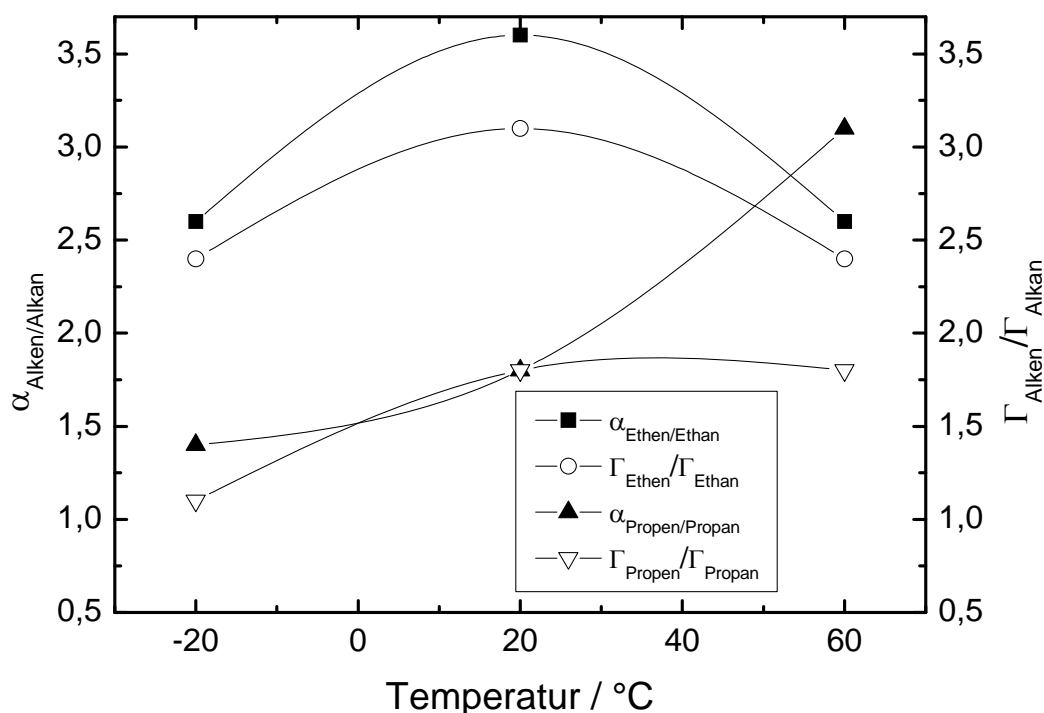


Abbildung 4.107: Vergleich der Trennfaktoren $\alpha_{\text{Alken/Alkan}}$ mit den Verhältnissen der aus den Adsorptionsisothermen ermittelten adsorbierten Stoffmengen des Alkens und des entsprechenden Alkans bei einem Druck von 50 mbar.

Der Trennfaktor $\alpha_{\text{Alken/Alkan}}$ kann als Verhältnis von adsorbierten Alken- und Alkan-Stoffmengen im kontinuierlich durchströmten Festbettadsorber betrachtet werden. Es kann beobachtet werden, dass vor allem bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ die aus den Durchbruchkurven ermittelten Trennfaktoren $\alpha_{\text{Alken/Alkan}}$ der C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe und die Verhältnisse $\Gamma_{\text{Alken}}/\Gamma_{\text{Alkan}}$ vergleichbare Werte annehmen. Das Verhältnis der adsorbierten Stoffmengen von 1-Buten und n -Butan $\Gamma_{1\text{-Buten}}/\Gamma_{n\text{-Butan}}$ ist siebenmal höher als der entsprechende Trennfaktor (nicht abgebildet). Diese Abweichung ist vermutlich auf einen Messfehler bei der Ermittlung der Adsorptionsisothermen zurückzuführen. In Tabelle 4.31 ist als Vergleich zu den Verhältnissen $\Gamma_{\text{Alken}}/\Gamma_{\text{Alkan}}$ und den Trennfaktoren $\alpha_{\text{Alken/Alkan}}$ das Verhältnis der mit Hilfe der Langmuir-Gleichung ermittelten K_{H} -Werte (vgl. Tabelle 4.14), die ein Maß für die Stärke der Adsorption sind, von Alkan und entsprechendem Alken aufgelistet.

Tabelle 4.31: Vergleich der aus den Adsorptionsisothermen und der Durchbruchkurven gewonnen Daten für die an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ adsorbierten Kohlenwasserstoffe bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Adsorptiv-Gemisch	$\alpha_{\text{Alken/Alkan}}$	$\Gamma_{\text{Alken}}/\Gamma_{\text{Alkan}}$	$K_{\text{H}}(\text{Alken})/K_{\text{H}}(\text{Alkan})$
C_2	3,6	3,1	4,4
C_3	1,8	1,8	6,9
C_4	1,9	1,2	5,1

$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ besitzt genau wie $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ eine hohe spezifische Oberfläche mit zwei verschiedenen Arten von Poren. Beide Adsorbentien bestehen aus Kupferionen und aus Benzolcarboxylat-Liganden, so dass beide Adsorbentien ähnliche chemische Umgebungen für ein in das Porensystem diffundierende Molekül aufweisen sollten. Während bei $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ deutliche Trenneffekte beobachtet werden können, zeigt sich in den Durchbruchkurven an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ nahezu kein Unterschied in der Affinität dieses Materials gegenüber einer bestimmten Komponente. Im Unterschied zu $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ besitzt $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ keine freie Koordinationsstelle im Gerüst, mit welcher das Alken, und teilweise auch das Alkan, in Wechselwirkung treten könnten. $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ scheint als Adsorbens für die Trennung von kurzkettigen Alkan/Alken-Gemischen ungeeignet zu sein. Für eine kinetische Trennung sind die Hohlräume im Vergleich zu den Molekülabmessungen der eingesetzten Kohlenwasserstoffe zu groß. Außerdem sind die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens für eine effektive Gleichgewichtstrennung zu klein. Bei dem isostrukturellen $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ wurde eine Trennung von unverzweigten und verzweigten Alkanen

beschrieben, welche auf den Ausschluss der verzweigten Alkane aus den kleineren Poren zurückgeführt wurde [114]. $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ besitzt nach der Aktivierung genau wie $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ eine freie Koordinationsstelle und zeigt eine bevorzugte Alken-Adsorption, welche teilweise auch bei der Messung der Durchbruchkurven beobachtet werden kann.

$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ besitzen einen freien Porendurchmesser von ca. 0,4 nm, welche vergleichbar sind mit den Abmessungen der in dieser Arbeit untersuchten 8-Ring-Porenöffnung. In der Literatur wurde mit Hilfe von $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ eine erfolgreiche gaschromatographische Trennung von verschiedenen Alkanen beschrieben [113]. Dabei beruht die selektive Trennung auf unterschiedlichen van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Wand des Materials. Die Kanäle sind zugänglich für lineare Alkane, jedoch nicht für verzweigte. Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Adsorption im kontinuierlich durchströmten Festbett ist es nicht gelungen, ein Gemisch aus Alkanen und den entsprechenden Alkenen mit Hilfe von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ und $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ effektiv aufzutrennen. Die Abmessungen des Porensystems, welche sich in der gleichen Größenordnung bewegen wie die zu adsorbierenden Moleküle, reichen als einziges Kriterium für eine Trennung nicht aus. Der Austausch des Zinks durch Kupfer in der Struktur bewirkt keine Verbesserung der Trennung. Man beobachtet lediglich ein Verschieben des Drucks p_{go} zu niedrigeren Drücken, was auf ein flexibleres Porensystem schließen lässt.

Die Auftrennung von Alkan/Alken-Gemischen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ wird vermutlich durch das Zusammenspiel von freier Kupfer-Koordinationsstelle und der Porengeometrie beeinflusst, wobei molekulare Packungseffekte der Gastmoleküle auftreten können. Diese treten bei hohen Porenfüllungsgraden auf, bei denen die Anordnung der Moleküle in der Pore eine wichtige Rolle spielt. Ein solcher Packungseffekt tritt bei der Adsorption von Xylolen an MIL-47 auf. Mit dessen Hilfe konnten die unterschiedlichen Xylol-Isomeren getrennt werden [115].

Es hat sich gezeigt, dass MIL-53 ungeeignet ist für die Trennung der in dieser Arbeit eingesetzten $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Kohlenwasserstoffe, wobei die unterschiedlichen Synthesemethoden nahezu keinen Einfluss auf den Trenneffekt ausüben. Sowohl bei MIL-53-*hydro* als auch bei MIL-53-*atm* brechen die Alkane und die entsprechenden Alkene fast gleichzeitig durch, was ungünstig für eine effektive Trennung ist. Der Atmungseffekt bei MIL-53-*hydro* kann für eine Trennung nicht ausgenutzt werden, da die Poren nach der Strukturumlagerung sowohl für das

Alkan als auch für das Alken zugänglich sind. Einen gewissen Trenneffekt zeigt MIL-96. Aufgrund des kleinen Porendurchmessers kommen scheinbar sterische Effekte zum Tragen, so dass es möglich ist, *n*-Butan/1-Buten-Gemische aufzutrennen. Ein kleiner Trenneffekt zeigt sich ebenfalls bei den C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffen, jedoch ist die Kapazität dieses Adsorbens relativ klein.

Alle in dieser Arbeit untersuchten 8-Ring-Zeolithe ermöglichen erwartungsgemäß eine gute Auftrennung von Propan/Propen-Gemischen mit Trennfaktoren von ca. 3 bis 8. Eine deutlich schlechtere Trennung beobachtet man bei den C₂-Gemischen, da die Porenöffnungen der 8-Ring-Zeolithe scheinbar zu groß sind für einen Molekularsiebeffekt. Eine bevorzugte Adsorption des Ethens ist jedoch mit Hilfe einer stärker polaren Oberfläche durch Einbau von Aluminium in die Gerüststruktur realisierbar. Dies ermöglicht z.B. einen Trennfaktor von 2,3 bei der Auftrennung von Ethan/Ethen-Gemischen an ZK-5. Der Nachteil von Zeolithen im Vergleich zu Cu₃(btc)₂ ist die deutlich kleinere Adsorptionskapazität, die sich in einem technischen Prozess negativ auswirken würde.

4.4 Desorptionsuntersuchungen

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Adsorption, jedoch muss das Adsorbens nach jedem Adsorptionsprozess auch wieder regeneriert werden. Da die Desorption in der Regel diejenige Operation in einem industriellen Adsorptions- und Desorptionsprozess ist, welche die höchsten Betriebskosten verursacht, beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Desorption an Cu₃(btc)₂. Da Stickstoff als Trägergas bei der Adsorption verwendet wurde, dient es an dieser Stelle auch als Regenerationsgas für die Desorption.

4.4.1 Desorption von Einzelkomponenten von Cu₃(btc)₂

Die Desorptionsmessungen von Einzelkomponenten von Cu₃(btc)₂ wurden durchgeführt, wie in Kapitel 3.4 beschrieben. Abbildung 4.108 veranschaulicht die Desorptionsmessung der Einzelkomponenten Ethan und Ethen an Cu₃(btc)₂ bei 20 °C. Während der Partialdruck von Ethan bereits nach 5 Minuten deutlich abnimmt, beobachtet man bei Ethen einen deutlich langsameren Abfall des Partialdrucks. Nach 50 Minuten wird nur noch sehr wenig Ethan desorbiert und nach 70 Minuten ist der größte Teil des zuvor adsorbierten Ethans entfernt. Der

relative Partialdruck $p_i/p_{i,\text{Anf}}$ des Ethens liegt nach 70 Minuten jedoch noch bei ca. 0,35. Dies veranschaulicht die größere Affinität des Adsorbens für Ethen.

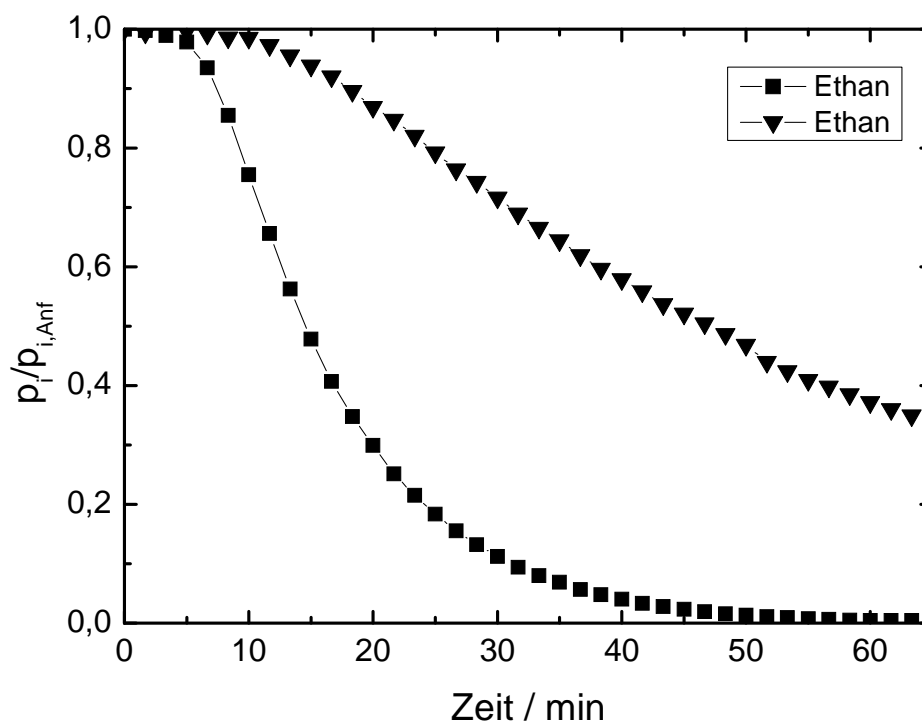


Abbildung 4.108: Desorption von Ethan bzw. Ethen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C

Die Desorption von Propan und von Propen bei 20 °C von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ist in Abbildung 4.109 dargestellt. Im Gegensatz zu den C_2 -Kohlenwasserstoffen liegt die Alkan-Desorptionskurve zu Beginn der Messung über derjenigen des Alkans. Innerhalb der ersten 120 Minuten der Messung wird Propan in größerem Ausmaß desorbiert als Propen. Nach 120 Minuten wird nimmt der relative Partialdruck $p_i/p_{i,\text{Anf}}$ des Propans stark ab. Die starke Abnahme der Konzentration des Propans im austretenden Gasgemischs deutet darauf hin, dass das Propan innerhalb des gemessenen Zeitintervalls gut desorbiert werden kann.

Abbildung 4.110 zeigt den Verlauf der Desorption von *n*-Butan und von 1-Buten von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei 20 °C. Die Desorption von *n*-Butan liegt über den gesamten Messbereich unterhalb der Desorptionskurve des 1-Butens. Im Vergleich zu den C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffen fällt die Konzentration der beiden Komponenten relativ schnell ab und nähert sich anschließend asymptotisch dem Wert null. Die bei der Desorptionsmessung auftretende schnelle Abnahme der Konzentration und die bei der Messung der Durchbruchkurven ermittelten hohen Beladungen (vgl. Abbildung 4.102) lassen darauf

schließen, dass *n*-Butan und 1-Buten deutlich langsamer desorbieren als die C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe.

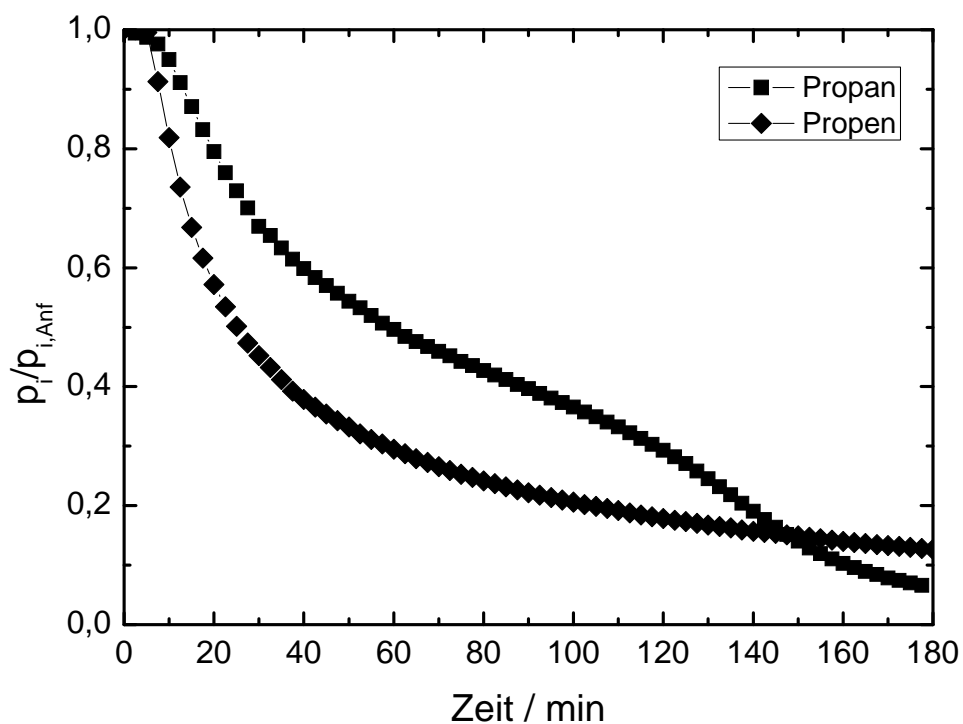


Abbildung 4.109: Desorption von Propan bzw. Propen an Cu₃(btc)₂ bei 20 °C

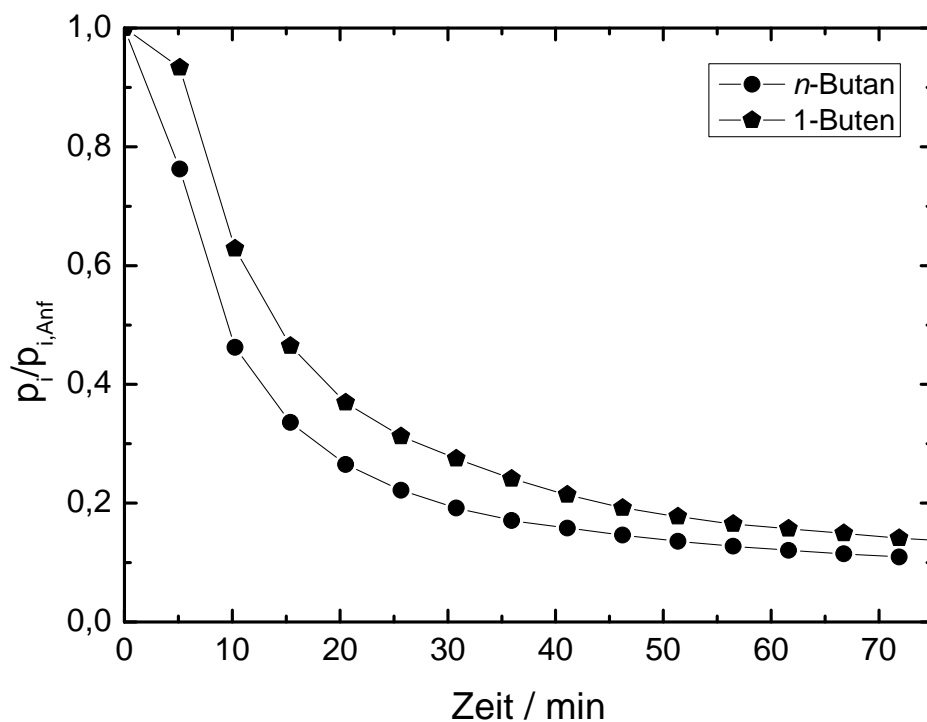


Abbildung 4.110: Desorption von *n*-Butan bzw. 1-Buten an Cu₃(btc)₂ bei 20 °C

Um zu überprüfen ob alle Komponenten gut bei 20 °C desorbiert werden können oder ob die Desorption bei dieser Temperatur nur sehr langsam abläuft, wurde die Desorption der Einzelkomponenten, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, thermogravimetrisch untersucht. Hierzu temperierte ein Stickstoffstrom das $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ während vier Stunden isotherm bei 20 °C. Im Anschluss wurde das Adsorbens mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute auf 200 °C aufgeheizt.

In Abbildung 4.111 sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen zur Desorption der C_2 -, C_3 - und C_4 -Einzelkomponenten dargestellt. Prinzipiell tritt hier der gleiche Verlauf auf wie bei den Desorptionsmessungen im Festbettadsorber. Bei den C_2 -Kohlenwasserstoffen beobachtet man im isothermen Bereich einen schnellen Abfall der Ethan- und eine langsamere Abnahme der Ethen-Konzentration. Beim anschließenden Anstieg der Temperatur auf 200 °C zeigt sich ein Anstieg des Ethan-Signals. Auch für Ethen tritt ein verhältnismäßig schwach ausgeprägter Anstieg der Konzentration auf. Dies zeigt, dass beide Kohlenwasserstoffe nach vier Stunden bei 20 °C nicht vollständig entfernt werden können. Die Desorption von Propan und von Propen zeigt einen ähnlichen Verlauf: zu Beginn der Messung beobachtet man in Analogie zu den Messungen im Festbettadsorber einen Abfall der Konzentrationen beider Komponenten, wobei das MS-Signal des Propans anfänglich über dem des Propens liegt. Während des Aufheizens auf 200 °C beobachtet man einen deutlichen Anstieg des MS-Signals sowohl für Propan als auch für Propen, wobei für letzteres etwa doppelt so hohe Werte auftreten.

Im Vergleich zu Ethan und Ethen sind die desorbierten Mengen an Propan und Propen beim Temperaturanstieg deutlich höher, was auf eine schlechtere Desorption bei 20 °C schließen lässt. Der Propen-Peak bei der Temperaturerhöhung ist etwa doppelt so hoch wie derjenige des Propans, d.h. das Propen wird bei 20 °C schlechter desorbiert als Propan. Propen ist stärker gebunden als Propan und benötigt eine höhere Temperatur zur Desorption. Dies steht im Einklang mit den berechneten höheren Adsorptionswärmen für Propen (vgl. Kapitel 4.2.5). Eine noch langsamere Desorption tritt bei den C_4 -Kohlenwasserstoffen auf, wobei man für die beiden Komponenten bei 20 °C ein sehr schwaches MS-Signal beobachtet. Erst eine Temperaturerhöhung ermöglicht eine merkliche Desorption von *n*-Butan und 1-Buten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. Während das MS-Signal bei 20 °C für die Dauer von vier Stunden nur wenig größer als null ist, tritt während des Temperaturanstiegs ein sehr intensiver Peak sowohl bei *n*-Butan als auch bei 1-Buten auf. Dabei sind die Signale von *n*-Butan und 1-Buten nahezu

deckungsgleich. Die C₄-Gase sind von allen untersuchten Kohlenwasserstoffen am stärksten an Cu₃(btc)₂ gebunden. Dies steht im Einklang mit den aus den Adsorptionsisothermen ermittelten Adsorptionswärmen (vgl. Abbildung 4.74).

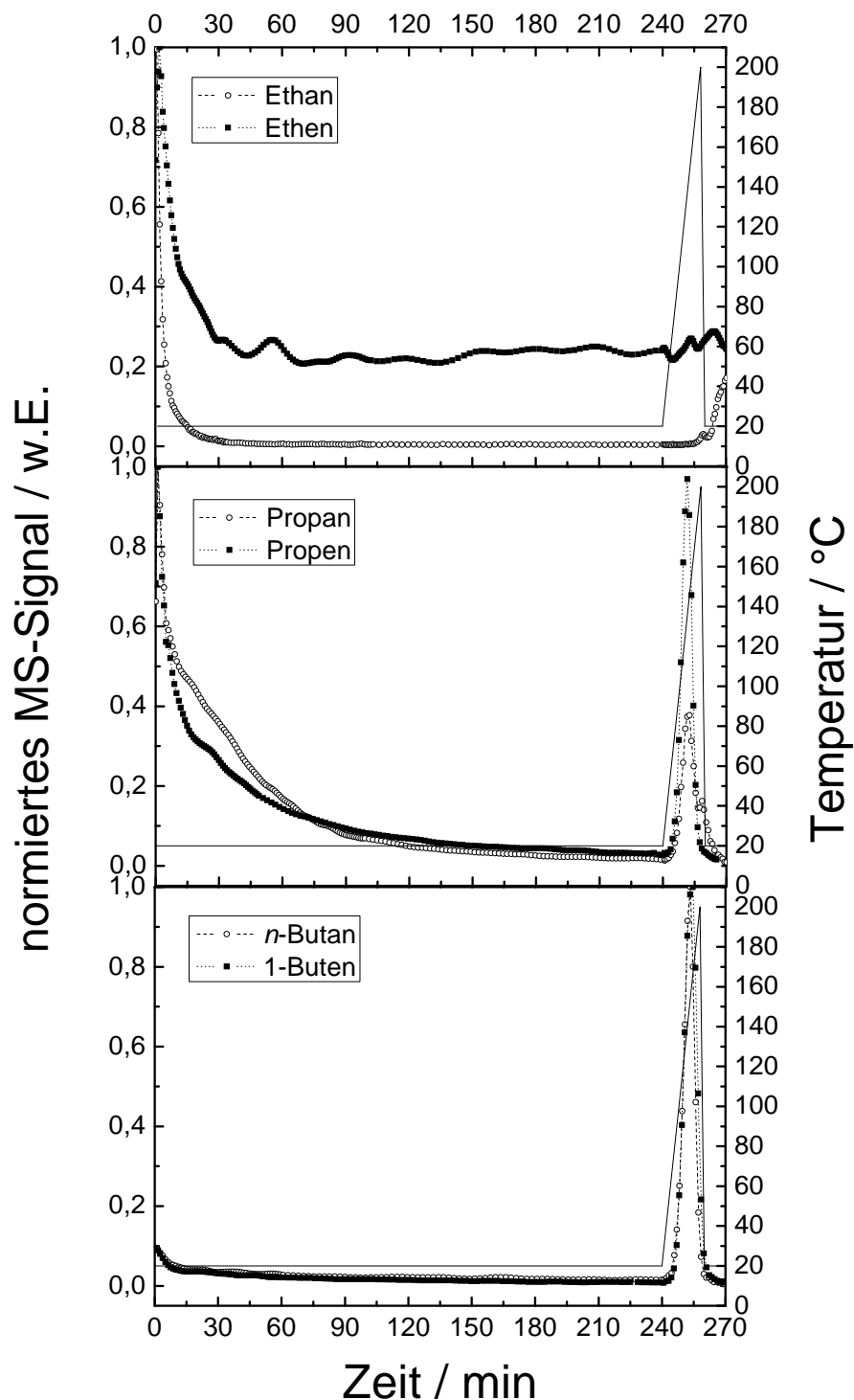


Abbildung 4.111: Temperaturprogrammierte Untersuchung der Desorption der einzelnen C₂-, C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe von Cu₃(btc)₂. Die Temperatur wird jeweils durch die durchgängige Linie dargestellt.

4.4.2 Desorption von Gemischen

4.4.2.1 Ethan und Ethen

Abbildung 4.112 zeigt die Desorption von Ethan/Ethen-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ im kontinuierlich durchströmten Festbettadsorber. Die Desorptionskurve von Ethen liegt bei den untersuchten Temperaturen jeweils über der Desorptionskurve von Ethan, d.h. Ethan wird aufgrund der schwächeren Wechselwirkung mit $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ und der geringeren Beladung im Vergleich zu Ethen schneller desorbiert. Am schnellsten erfolgt die Desorption erwartungsgemäß bei 60 °C, da eine hohe Temperatur die Desorption begünstigt. Außerdem sind die Ethan- und Ethen-Beladungen bei dieser Temperatur am kleinsten. Bei 20 °C entsprechen die Verläufe der Desorptionskurven beider Kohlenwasserstoffe denen der Einzelkomponenten.

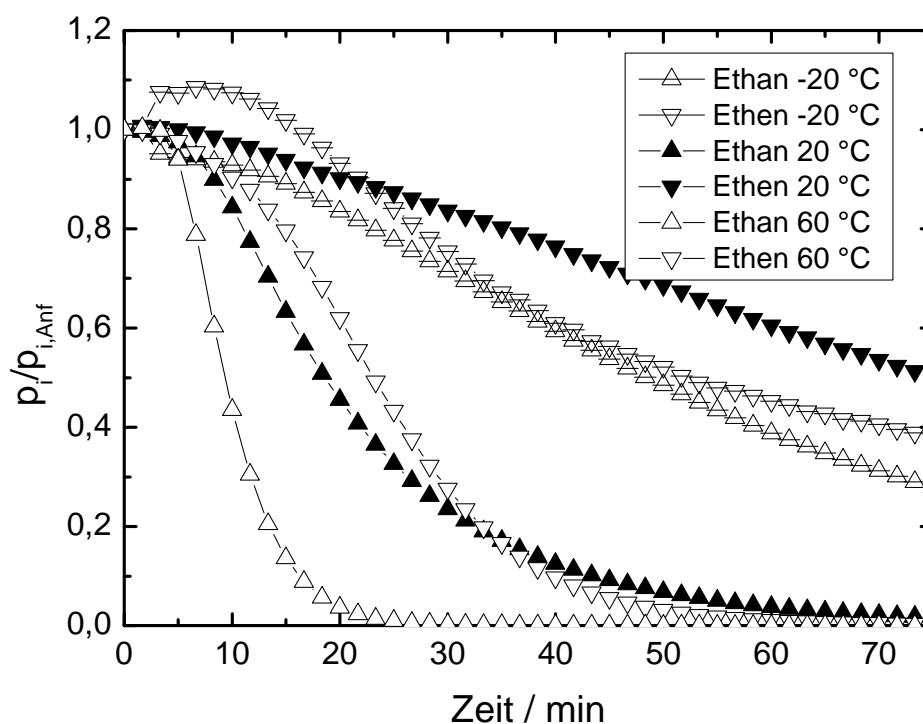


Abbildung 4.112: Desorption von Ethan/Ethen-Gemischen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei -20 °C, 20 °C und 60 °C.

Die Desorptionskurve von Ethen zeigt bei -20 °C einen „Überschwinger“ zu Beginn der Messung, was ein Zeichen für die gute Desorbierbarkeit ist. Wie erwartet verläuft die Desorption von Ethan bei -20 °C viel langsamer als bei höheren Temperaturen.

Die thermogravimetrische Untersuchung der Desorption von Ethan/Ethen-Gemischen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ist in Abbildung 4.113 dargestellt. Hierzu wurde beladenes $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ in einem Stickstoffstrom mit einer Rate von 2 °C pro Minute auf 200 °C aufgeheizt. Es zeigt sich, dass beide Kohlenwasserstoffe schon bei Temperaturen unterhalb von 100 °C desorbieren. Im Gegensatz zu Ethen zeigt das Massenspektrometer für Ethan ein breites Signal bei Temperaturen zwischen 150 °C und 160 °C. Für Ethan scheinen somit zwei energetisch verschiedene Adsorptionsstellen vorzuliegen. Das MS-Signal zeigt für Ethen bei Temperaturen unterhalb von 80 °C eine starke und bei höheren Temperaturen eine schwächere Desorption.

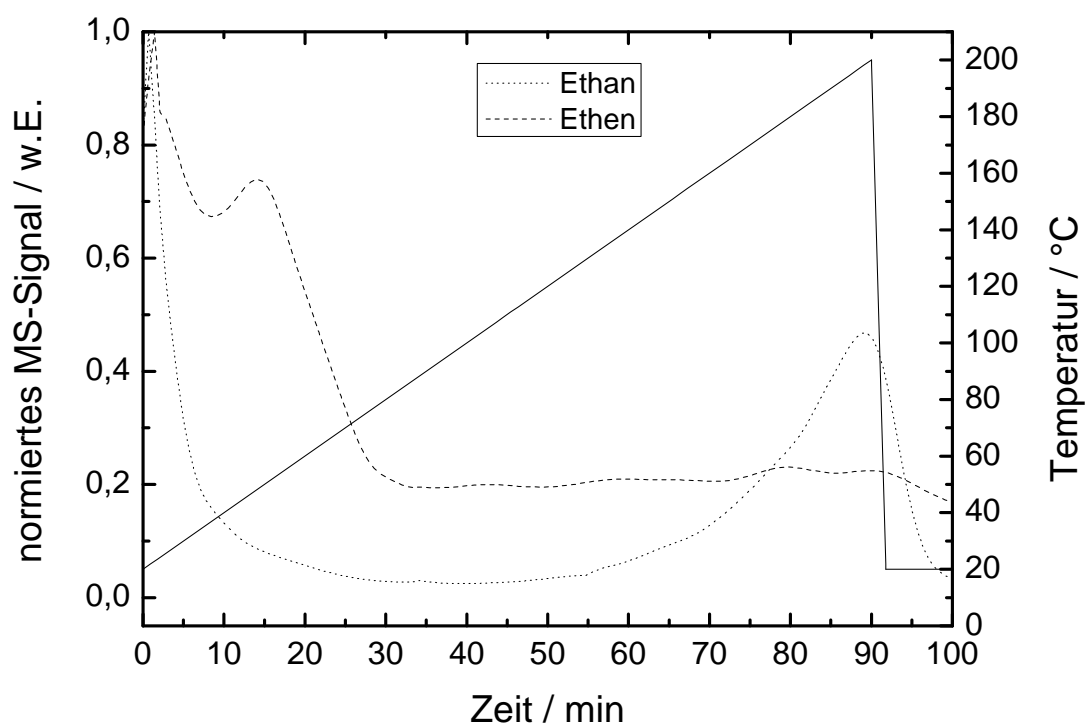


Abbildung 4.113: Temperaturprogrammierte Untersuchung der Desorption des Ethan/Ethen-Gemisches von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

4.4.2.2 Propan und Propen

Die Desorption von Propan/Propen-Gemischen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 4.114 dargestellt. Im Unterschied zu den Desorptionsmessungen mit den Einzelkomponenten verlaufen die Desorptionskurven von Propan und Propen bei -20 °C und 20 °C nahezu deckungsgleich. Bei diesen Temperaturen werden beide Komponenten also gleich schnell desorbiert. Auffallend ist der schnelle Abfall

der Propan-Konzentration bei einer Temperatur von 60 °C. Die Durchbruchkurven von Propan/Propen-Gemischen haben gezeigt, dass der Trennfaktor $\alpha_{\text{Propen/Propan}}$ bei dieser Temperatur am höchsten ist, d.h. das Verhältnis von adsorbierter Propen-Stoffmenge zu adsorbierter Propan-Stoffmenge ist bei diesen Bedingungen am höchsten. Aus diesem Grund wird Propan verhältnismäßig schnell desorbiert während die Desorption von Propen langsamer verläuft.

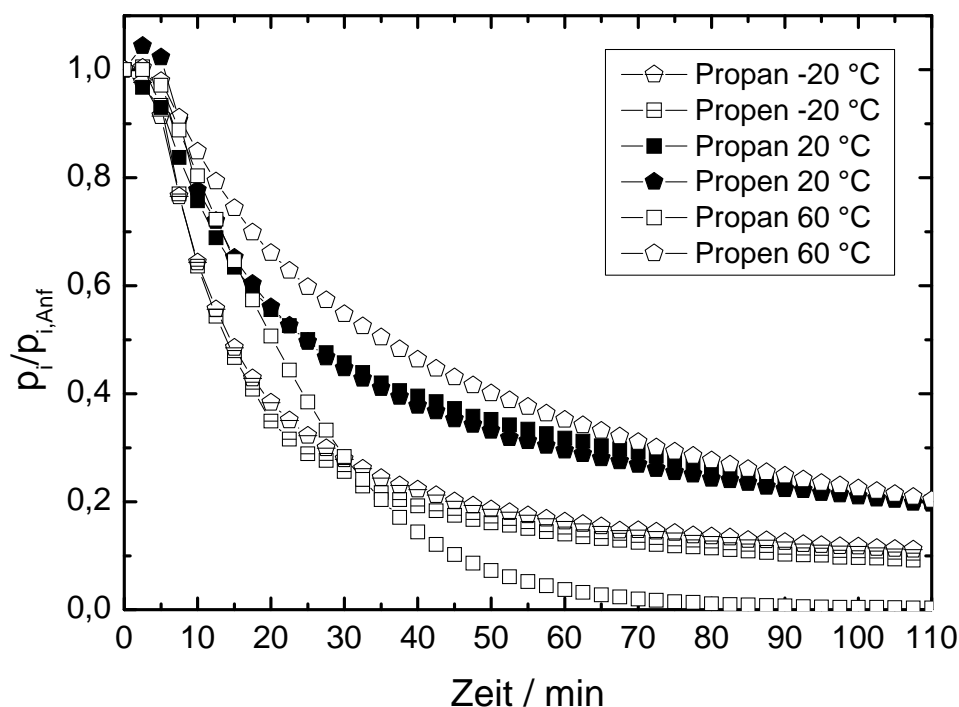


Abbildung 4.114: Desorption von Propan/Propen-Gemischen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei -20 °C, 20 °C und 60 °C.

Der Verlauf der temperaturprogrammierten Desorption des Propan/Propen-Gemisches von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ist in Abbildung 4.115 dargestellt. Bereits bei Temperaturen unterhalb von 40 °C kann man eine Desorption beider Kohlenwasserstoffe beobachten. Die Temperaturerhöhung führt zu einem relativ breiten MS-Signal im Bereich von 30 bis 130 °C mit einem Maximum bei ca. 57 °C für Propan und ca. 70 °C für Propen. Die Verschiebung des Desorptionspeaks zu höheren Temperaturen zeigt, dass Propen stärker gebunden ist als Propan. Ab einer Temperatur von 130 °C wird nur noch wenig Propan und Propen desorbiert.

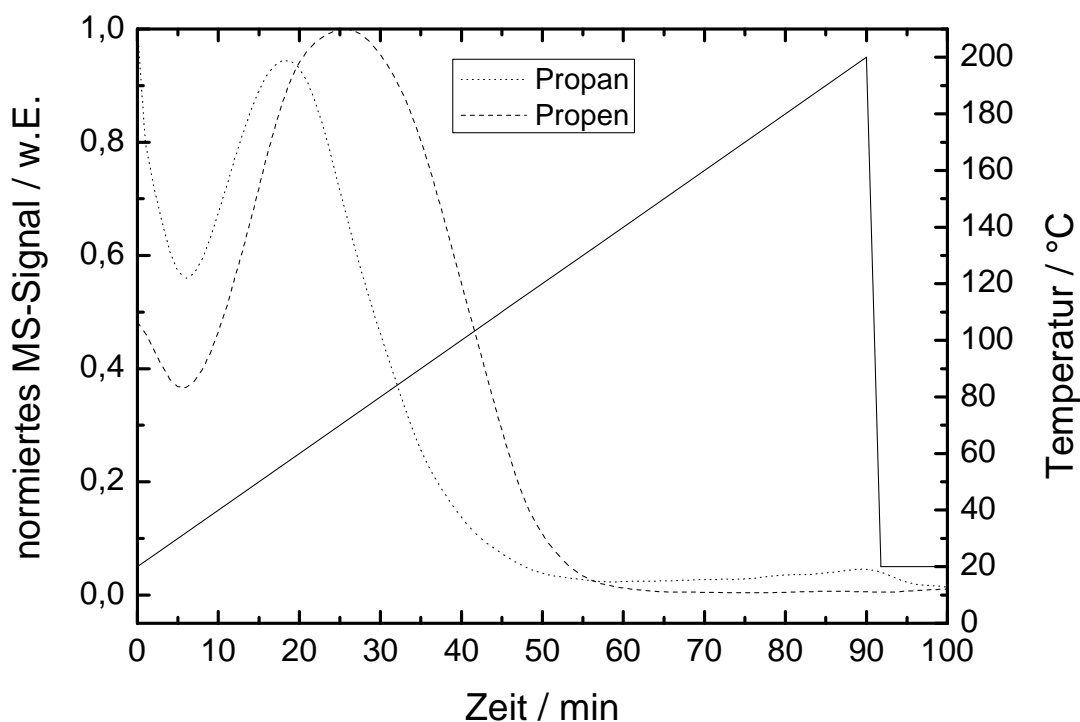


Abbildung 4.115: Temperaturprogrammierte Untersuchung der Desorption des Propan/Propen-Gemisches an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

4.4.2.3 *n*-Butan und 1-Buten

Abbildung 4.116 veranschaulicht die Desorption eines *n*-Butan/1-Buten-Gemisches von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ im kontinuierlich durchströmten Festbettadsorber bei 20 °C. Wie erwartet bewirkt eine Temperaturerhöhung, dass die adsorbierten Kohlenwasserstoffe schneller desorbiert werden. Bei niedrigeren Temperaturen werden diese langsamer desorbiert, d.h. der Partialdruck der Kohlenwasserstoffe am Ausgang des Festbetts ist relativ klein. Aus diesem Grund sinken die relativen Partialdrücke $p_i/p_{i,\text{Anf}}$ beider Komponenten zu Beginn der Messung relativ schnell auf Werte unterhalb von 0,1. Nach ca. 40 Minuten beobachtet man ein sehr langsames Abnehmen der relativen Partialdrücke und somit eine langsame Desorption der Kohlenwasserstoffe.

Die temperaturprogrammierte Desorption zeigt, dass bei 20 °C nur sehr wenig *n*-Butan und 1-Buten desorbiert wird (vgl. Abbildung 4.117). Durch Temperaturerhöhung können beide Kohlenwasserstoffe erwartungsgemäß viel besser desorbieren werden, was sich in einem breiten MS-Signal zwischen ca. 35 °C und ca. 160 °C mit Maxima zeigt.

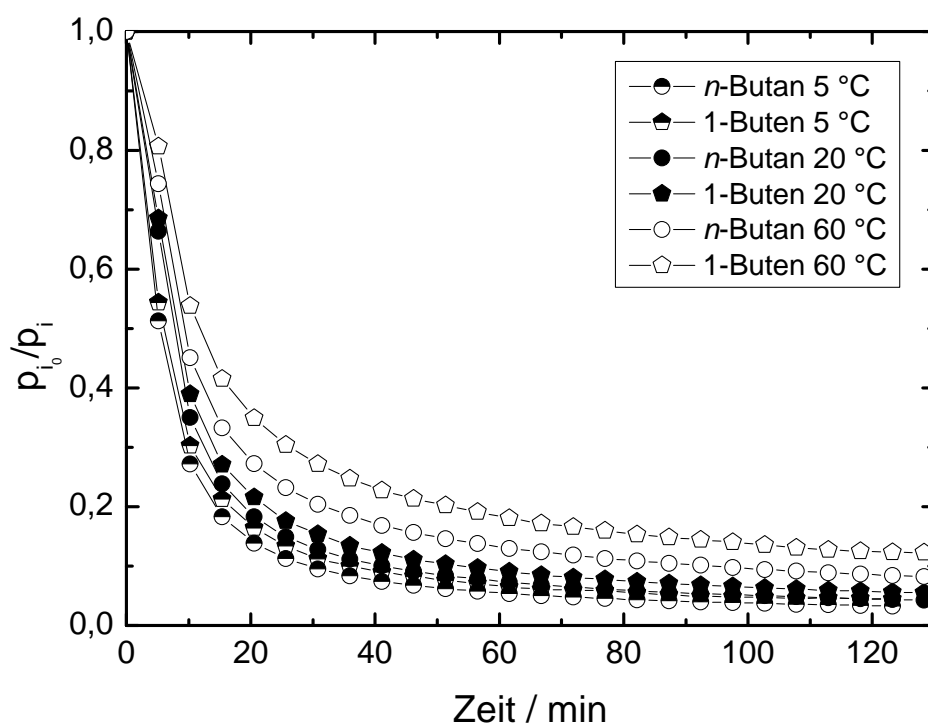


Abbildung 4.116: Desorption von n -Butan/1-Buten-Gemischen von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ bei -20 °C , 20 °C und 60 °C .

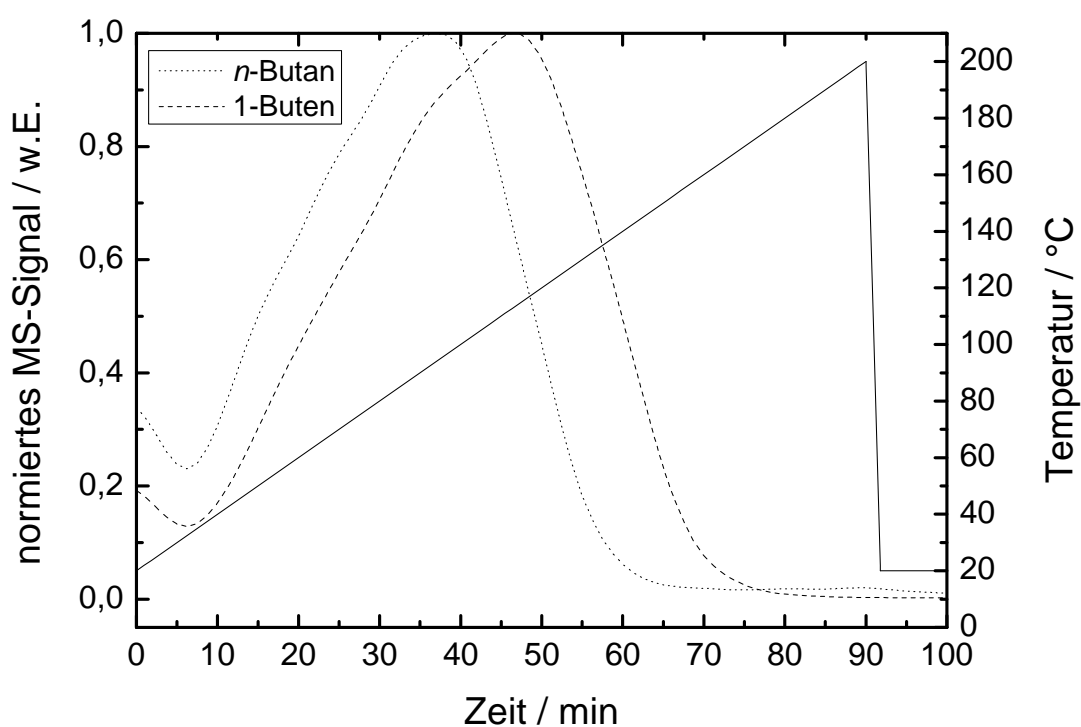


Abbildung 4.117: Temperaturprogrammierte Untersuchung der Desorption des n -Butan/1-Buten-Gemisches von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

Auch bei den C_4 -Kohlenwasserstoffen ist das Alken also stärker gebunden als das entsprechende Alkan und es wird mehr Energie zu seiner Desorption benötigt. Ab einer

Temperatur von ca. 160 °C ist die Desorption weitestgehend abgeschlossen und das MS-Signal für beide Komponenten sinkt nahezu auf null ab. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Adsorpt und Adsorbens muss dem Adsorbat für die Desorption des Adsorpts zugeführt werden. Da die Wechselwirkung zwischen Gastmolekül und Adsorbens mit steigender Molekülgröße immer größer wird verläuft die Desorption mit steigender Molekülgröße immer langsamer. Je mehr Energie in das Festbett (durch Temperaturerhöhung) eingebracht wird, umso schneller wird das Adsorpt desorbiert.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Trennung von kurzkettigen Alkan/Alken-Gemischen an metallorganischen Koordinationspolymeren untersucht. Für diesen Zweck wurden die porösen Koordinationspolymere $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$, $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$, $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$, $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$, MIL-53 und MIL-96 synthetisiert und charakterisiert. Da aus der Literatur bekannt war, dass sich für die Auftrennung dieser Gemische auch verschiedene Zeolithe eignen, wurden zum Vergleich mit den metallorganischen Koordinationspolymeren die 8-Ring-Zeolithe ZSM-58 und ZK-5 eingesetzt. Als weiteres Vergleichsmaterial diente eine kommerziell erhältliche Aktivkohle. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag dabei auf der Untersuchung des metallorganischen Koordinationspolymers $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ mit hoher spezifischer Oberfläche. Die Charakterisierung der Adsorbentien erfolgte mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Stickstoffadsorption, Thermogravimetrie/Massenspektroskopie und UV-Vis Spektroskopie. Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der Adsorbentien wurden Adsorptionsisothermen der reinen Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Die Trennung von Alkan/Alken-Gemischen wurde in einem bei Atmosphärendruck betriebenen Festbettadsorber untersucht.

Bei der Herstellung von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ hat sich gezeigt, dass die Synthese bei atmosphärischen Bedingungen die höchste spezifische Oberfläche für dieses Material liefert. Durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol können die nach der Synthese vorliegenden Gastmoleküle aus dem Porensystem des Adsorbens entfernt werden, was zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche führt. Die Einwirkung von mechanischem Druck und/oder Wasser hat gezeigt, dass $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ eine deutlich geringere Stabilität als Zeolithe aufweist. Die spezifische Oberfläche des Materials nimmt linear mit dem einwirkenden Druck ab. Die Porosität von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ist auch abhängig von den Lagerungsbedingungen: die Lagerung über gesättigter wässriger Ammoniumsulfat-Lösung zeigte, dass sich die Porosität bereits nach einem Tag verringert, und nach sechs Tagen durch Zersetzung der Gerüststruktur fast vollständig verschwunden ist.

Die Messung der Adsorption von Reinstoffkomponenten ergab, dass die adsorbierte Stoffmenge mit der spezifischen Oberfläche des Adsorbens korreliert und zudem von der

kritischen Temperatur des Adsorptivs abhängt und in der Reihenfolge $C_2 < C_3 < C_4$ zunimmt. Es zeigt sich, dass das Porenvolumen mit steigender Kohlenstoffzahl des Adsorptivs immer besser ausgefüllt wird. Am Beispiel von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ beobachtet man bei 20 °C einen Porenfüllungsgrad von ca. 40 %, 70 % bzw. 80 % für die C_2 -, C_3 - bzw. C_4 -Kohlenwasserstoffe. Erwartungsgemäß zeigen die meisten Adsorbentien aufgrund ihrer mikroporösen Struktur Typ I-Isothermen. Eine Ausnahme hiervon bilden die metallorganischen Koordinationspolymere, welche Atmungs- bzw. Porenöffnungseffekte zeigen. Die Isothermen dieser Adsorbentien weisen Sprünge auf, welche abhängig vom Druck, vom Adsorptiv und von der Temperatur sind. Die Isothermen der meisten in dieser Arbeit untersuchten Adsorbentien besitzen für das Alkan und das entsprechende Alken einen sehr ähnlichen Verlauf, was für einen Trennprozess ungünstig ist. Die mathematische Modellierung der Adsorptionsisothermen mit Hilfe des Langmuir- und des Sips-Modells ermöglicht die Berechnung der Henry-Konstanten, die ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens darstellt. Man beobachtet eine Zunahme der Wechselwirkung mit steigender Kohlenstoffzahl des Adsorptivs. Dieser Effekt wird durch die ermittelten Adsorptionswärmen an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ untermauert. Hier zeigt sich zudem eine stärkere Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Alken als zwischen Adsorbens und dem entsprechenden Alkan. Diese unterschiedlich stark ausgeprägte Wechselwirkung kann ebenfalls mittels UV-Vis Spektroskopie nachgewiesen werden.

Die Messungen der Einzelkomponenten an $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ im kontinuierlich durchströmten Festbettadsorber haben gezeigt, dass Filmdiffusion und Porendiffusion einen gewissen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten dieses Adsorbens haben. Die Gleichgewichtsbeladungen entsprechen dabei näherungsweise den Beladungen der Adsorbentien bei gleichem Druck wie sie nach der volumetrischen Methode ermittelt werden. Weiterhin wird beobachtet, dass mit Hilfe von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ Gemische von C_2 -, C_3 -, C_4 -Alkanen und den entsprechenden Alkenen mit Trennfaktoren $\alpha_{\text{Alkan/Alken}}$ im Bereich von 2 bis 4 aufgetrennt werden können. Dies entspricht näherungsweise dem Verhältnis der nach der volumetrischen Methode bestimmten adsorbierten Alken- und Alkan-Stoffmengen bei gleichem Druck. Ferner zeigt $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ von allen Adsorbentien die höchsten Gleichgewichtsbeladungen. Dass freie Koordinationsstellen in $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ für die Trennung von Alkan/Alken-Gemischen tatsächlich von Bedeutung ist, zeigt sich bei der Untersuchung von anderen kupferhaltigen mikroporösen Koordinationspolymeren, die entweder eine ähnliche Porosität, aber keine freie Koordinationsstellen besitzen ($\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$) oder

ebenfalls eine freie Kupferkoordinationsstelle ($\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$). Alkan/Alken-Gemische lassen sich an $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ nur sehr schlecht trennen, während die Trennfaktoren an $\text{Cu}_2(m\text{-bdc})_2$ größer sind. Es hat sich herausgestellt, dass die flexiblen metallorganischen Koordinationspolymere mit Porenöffnungs- und Atmungseffekten bei den untersuchten Versuchsbedingungen ungeeignet für eine Auftrennung von kurzkettigen Alkanen und Alkenen sind. Sobald der Punkt erreicht ist, an dem das Porensystem zugänglich für eine Komponente ist, kann auch gleichzeitig die andere Komponente in die Poren diffundieren. Mit Hilfe von 8-Ring-Zeolithen ließen sich erwartungsgemäß Propan/Propen-Gemische auftrennen, für eine Auftrennung der C_2 - bzw. C_4 -Gemische sind die Porenöffnungen zu groß bzw. zu klein. Aufgrund der unspezifischen Wechselwirkungen mit den Alkanen und Alkenen ist die kommerziell erhältliche Aktivkohle für eine Auftrennung gänzlich ungeeignet.

Die Desorptionsmessungen der unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe haben gezeigt, dass die Regeneration von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ eine Erhöhung der Temperatur oder eine Drucksenkung erfordert, bzw. beides gleichzeitig, da die Desorption bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck sehr langsam vonstatten geht. Temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen haben gezeigt, dass mit steigender Kohlenstoffzahl des Adsorptivs die Desorptionstemperatur zunimmt.

6 Verwendete Chemikalien

Verbindung	Hersteller	Reinheit
Aluminiumhydroxid Hydrat	Acros	-
Aluminiumnitrat Nonahydrat	Fluka	≥ 99 %
Aluminiumsulfat- Octadecahydrat	Riedel-de Haën	≥ 99 %
Benzimidazol	Alfa Aesar	99 %
1,3-Benzoldicarbonsäure	Alfa Aesar	99 %
1,4-Benzoldicarbonsäure	Merck	≥ 98 %
1,3,5-Benzoltricarbonsäure	Acros	98 %
4,4'-Bipyridin	Alfa Aesar	98 %
1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan	Alfa Aesar	≥ 98 %
N,N-Dimethylformamid	Merck	≥ 99 %
Ethanol	Roth	99.8 %
Fluorwasserstoffsäure	Riedel-de Haën	40 Gew.-% p.A.
Kupfernitrat Trihydrat	Fluka	≥ 99 %
Ludox AS 40	Aldrich	40 Gew.-% SiO ₂
Ludox HS 40	Aldrich	40 Gew.-% SiO ₂
Methanol	Merck	≥ 99 %
Methyliodid	Fluka	≥ 99,5 %
Natriumaluminat	Riedel-de Haën	54 Gew.-% Al ₂ O ₃ 41 Gew.-% Na ₂ O
Natriumhydroxid	Merck	> 99 %
Strontiumnitrat	Riedel-de Haën	> 99 %
Tropin	Fluka	> 97 %
Xylol	Acros	98 %
Zinknitrat Hexahydrat	Acros	98 %

7 Literaturverzeichnis

- [1] S. Ernst und W. Petzny, Chemierohstoffe aus Erdöl und Erdgas, in „Winnacker-Kühler, *Chemische Technik*“ (Hrsg.: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz), 5. Aufl., Bd. 4, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [2] O.M. Yaghi und H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10401-10402 (1995).
- [3] J.L.C. Rowsell und O.M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **73**, 3-14 (2004).
- [4] L.S. Cheng und R.T. Yang, *Adsorption* **1**, 61-75 (1995).
- [5] Chemical Rubber Company, „*CRC Handbook of Chemistry and Physics*“, 77. Aufl., CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo (1996-1997), S. 6-57– 6-59.
- [6] <http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/gase/gasekatalog/stoffe/>
- [7] K.P.C. Vollhardt und N.E. Shore, „*Organische Chemie*“, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (2008), S. 453.
- [8] M. Baerns, A. Behr, A. Brehn, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken und A. Renken, „*Technische Chemie*“, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [9] S. Matar und L. F. Hatch, „*Chemistry of Petrochemical Processes*“, 2. Aufl., Gulf Professional Publishing, Houston (2000), S. 69-77.
- [10] H. Schöfelder, J. Hinderer, J. Werther und F. Keil, *Chem. Ing. Tech.* **66**, 960-963 (1994).
- [11] K.J. Caspary, H. Gehrke, M. Heinritz-Adrian und M. Schwefer, in „*Handbook of Heterogeneous Catalysis*“ (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), 2. Aufl., Bd. 7, Wiley-VCH, Weinheim (2008), S. 3206-3228.
- [12] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **112**, 3140-3172 (2000).
- [13] S. Ernst, *Erdöl Erdgas Kohle* **5**, 227-236 (2008).

- [14] G.E.Keller, A.E. Marcinkowsky, S.K. Verma und K.D. Williamson, „*Separation and Purification Technology*” (Hrsg.: N. N. Li, J. M. Calo), 1. Aufl., Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong (1992), S. 60-62.
- [15] J.L. Humphrey und G. E. Keller, „*Separation Process Technology*”, 1. Aufl., McGraw-Hill, New York (1997), S. 89.
- [16] R.B. Eldridge, *Ind. Eng. Res.* **32**, 2208-2212 (1993).
- [17] W. Kast, „*Adsorption aus der Gasphase*“, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (1988), S. 203-209.
- [18] US Patent 2 944 627, 12. Februar 1958, Esso Research and Engineering Company (Erf.: C.W. Skarstrom).
- [19] A. Mersmann, U. Münstermann und J. Schadl, *Chem. Ing. Tech.* **6**, 446-458 (1983).
- [20] W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, M.C. den Exter und J.C. Jansen, *Langmuir* **16**, 3322-3329 (2000).
- [21] W. Zhu, F. Kapteijn und J.A. Moulijn, *Chem. Commun.*, 2453-2454 (1999).
- [22] M.J. den Exter, J.C. Jansen und H. van Bekkum, in: „*Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*” (Hrsg.: J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeiffer, W. Hölderich), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 84, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (1994), S. 115-1167.
- [23] W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn und J.C. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1773-1779 (2000).
- [24] D. H. Olson, X. Yang und M.A. Camblor, *J. Phys. Chem. B* **108**, 11044-11048 (2004).
- [25] P.A. Barrett, T. Bopix, M. Puche, D.H. Olson, E. Jordan, H. Koller und M.A. Camblor, *Chem. Commun.*, **17**, 2114-2115 (2003).
- [26] D.H. Olson, M.A. Camblor, L.A. Villaescusa und G.H. Kuehl, *Microporous Mesoporous Mater.* **67**, 27-33 (2004).

- [27] R. Harlfinger, D. Hoppach, H.P. Hofmann und R. Schöllner, *Z. Phys. Chemie* **261**, 65-76 (1980).
- [28] J. Padin und R.T. Yang, *Chem. Eng. Sci.* **55**, 2607-2616 (2000).
- [29] R. Schöllner, U. Müller, R. Broddack, J. Hofmann und W. Flock, *Z. Phys. Chemie* **266**, 480-494 (1985).
- [30] US Patent 6 200 36 B1, 13. März 2001, The BOC Group (Erf.: M. Bülow, C.J. Guo, D. Shen, F.R. Fitch, A.I. Shirley und Y.A. Malik).
- [31] US Patent 5 365 011, 15. November 1994, The BOC Group (Erf.: R. Ramachandran und L. Dao).
- [32] M. Mofarahi, M.S. Sadrameli und J. Towfighi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 1557-1564 (2005).
- [33] H. Järvelin und J.R. Fair, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 2201-2207 (1993).
- [34] J. Padin, S.U. Rege, R.T. Yang und L.S. Cheng, *Chem. Eng. Sci.* **55**, 4525-4535 (2000).
- [35] H. Tropsch und W.J. Mattox, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1102-1103 (1935).
- [36] W. Eberz, H.J. Welge, D. Yost und H.J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 45-49 (1937).
- [37] S. Winstein, H.J und Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 836-847 (1938).
- [38] E.R. Gilliland, J.E. Seebold, J.R. Firtzhugh und P.S. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1960-1962 (1939).
- [39] E.R. Gilliland, J.L. Bliss und C.E. Kip, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2088-2090 (1941).
- [40] W.S.W. Ho, G. Doyle, D.W. Savage und R.L. Pruett, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 334-337 (1988).
- [41] H. Hirai, S. Hara und M. Komiyama, *Angew. Makromol. Chem.* **130**, 207-212 (1985).
- [42] R.T. Yang und E.S. Kikkinides, *AIChE J.*, **41**, 509-517 (1995).

- [43] M. Kargol, J. Zajac, D.J. Jones, T. Steriotis, J. Rozière und P. Vitse, *Chem. Mater.* **16**, 3911-3918 (2004).
- [44] C.A. Grande, J.D.P. Araujo, S. Cavenati, N. Firpo, E. Basaldella und A. E. Rodrigues, *Langmuir* **20**, 5291-5297 (2004).
- [45] E. Basaldella und P.G. Vázquez und N. Firpo, in: „*Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications, Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium*” (Hrsg.: J. Čejka, N. Žilková und P. Nachtigall), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 158, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (2005) S. 1081-1088.
- [46] A. van Miltenburg, W. Zhu, F. Kapteijn und J.A. Moulijn, in: „*Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications, Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium*” (Hrsg.: J. Čejka, N. Žilková und P. Nachtigall), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 158, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (2005), S. 979-986.
- [47] A. van Miltenburg, W. Zhu, F. Kapteijn und J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Res. Des.* **84**, 350-354 (2006).
- [48] U. Onken und A. Behr, „*Chemische Prozeßkunde*“, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York (1996), S. 301.
- [49] J.W. McBain, „*The Sorption of Gases and Vapours by Solids*“, Routledge and Sons, London (1932).
- [50] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Piertotti, J. Rouquérol und T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603-619 (1985).
- [51] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli und J.S. Beck, *Nature* **359**, 710-712 (1992).
- [52] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka und F.D. Stucky, *Science* **279**, 548-552 (1998).

- [53] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker und D.H.Olson, „*Atlas of Zeolite Framework Types*“, 6. Aufl., Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo (2001).
- [54] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **39**, 92-96 (1954).
- [55] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [56] H. Gies, *Z. Kristallogr.* **175**, 93-104 (1986).
- [57] S. Ernst und J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* **63**, 748-750 (1991).
- [58] W.M. Meier und G.T. Kokotailo, *Z. Kristallogr.* **121**, 211-219 (1965).
- [59] J.B. Parise, R.D. Shannon, E. Prince und D.E. Cox, *Z. Kristallogr.* **165**, 175-190 (1983).
- [60] H.-D. Jakubke, „*Lexikon der Chemie*“, 1. Aufl., Bd. 1, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg (1998), S. 31.
- [61] J. Jagiello, T.J. Bandosz und K. Putyera, J.A. Schwarz, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 1288-1292 (1995).
- [62] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe und O.M. Yaghi, *Nature* **402**, 276-279 (1999).
- [63] S. Kitagawa, R. Kitaura und S. Noro, *Angew. Chem.* **116**, 2388-2430 (2004).
- [64] P.J. Hargman, D. Hargman und J. Zubieta, *Angew. Chem.* **111**, 2798-2848 (1999).
- [65] B. Moulton und M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **101**, 1629-1658 (2001).
- [66] O.M. Yaghi und H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 295-296 (1996).
- [67] A.D. Burrows, R.W. Harrington, M.F. Mahon und C.E. Price, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **21**, 3845-3854 (2000).
- [68] T.J. Prior und M.J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 495-496 (2001).
- [69] H. Kumagai, C.J. Kepert und M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **41**, 3410-3422 (2002).

- [70] S.S.-Y. Chui, A. Siu, X. Feng, Z.Y. Zhang, T.C. Mark und I.D. Williams, *Inorg Chem. Commun.* **4**, 467-470 (2001).
- [71] S. Kitagawa, M. Kondo, I. Furuchi und M. Munakata, *Angew. Chem.* **106**, 1851-1854 (1994).
- [72] J. Kim, B. Chen, T.M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D.B. Moler und O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8239-8247 (2001).
- [73] R.J.H. Clark, *Chem. Soc. Rev.* **19**, 107-131 (1990).
- [74] B. Scott, R. Willett, L. Porter und J. Williams, *Inorg. Chem.* **31**, 2483-2492 (1992).
- [75] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé und I. Margiolaki, *Science* **309**, 2040-2042 (2005).
- [76] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O’Keeffe und O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **34**, 319-330 (2001).
- [77] J.L.C. Rowsell und O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1304-1315 (2006).
- [78] N.L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe und O.M. Yaghi, *Cryst. Eng. Comm.* **4**, 401-404 (2002).
- [79] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae und M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **423**, 705-714 (2003).
- [80] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe und O.M. Yaghi, *Science* **295**, 469-472 (2002).
- [81] S. Kitagawa und K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **34**, 109-119 (2005).
- [82] K. Uemura, R. Matsuda und S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.* **178**, 2420-2429 (2005).
- [83] D. Tanaka und S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **20**, 922-931 (2008).
- [84] H. Noguchi, A. Kondo, Y. Hattori, H. Kajiro, H. Kanoh und K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* **111**, 248-254 (2007).

- [85] H.J. Choi, M. Dinca und J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7848-7850 (2008).
- [86] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R.V. Belosludov, T.C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe und Y. Mita, *Nature* **436**, 238-241 (2005).
- [87] D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, T.C. Kobayashi, M. Takata und S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3914-3918 (2008).
- [88] D. Li und K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 50-56 (2001).
- [89] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama und S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 428-431 (2003).
- [90] E.Y. Choi, K. Park, C.M. Yang, H. Kim, J.H. Son, S.W. Lee, Y.H. Lee, D. Min und Y.U. Kwon, *Chem. Eur. J.* **10**, 5535-5540 (2004).
- [91] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louër und G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13519-13526 (2002).
- [92] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Auderbrand und G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16273-16278 (2005).
- [93] S. Ma, D. Sun, X.S. Wang und G.C. Zhou, *Angew. Chem.* **119**, 2510-2514 (2007).
- [94] P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunsche, H. Fröde und S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **8**, 293-296 (2006).
- [95] B. Xia, P.S. Wheatley, X. Zhao, A.J. Fletcher, S. Fox, A.G. Rossi, I.L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K.M. Thomas und R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1203-1209 (2007).
- [96] Y. Li und R.T. Yang, *Langmuir* **23**, 12937-12944 (2007).
- [97] H. Chun, D.N. Dybtsev und H. Kim, *Chem. Eur. J.* **11**, 3521-3529 (2005).
- [98] L. Zhang, Q. Wang, T. Wu und Y.C. Liu, *Chem. Eur. J.* **13**, 6387-6396 (2007).

- [99] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter und U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 520-524 (2006).
- [100] R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R.V. Belosludov, T.C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe und Y. Mita, *Nature* **436**, 238-241 (2005).
- [101] S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo und K. Seki, *Angew. Chem.* **112**, 2162-2164 (2000).
- [102] K. Seki, *Chem. Commun.*, 1496-1497 (2001).
- [103] M. Eddaoudi, H. Li und O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1391-1397 (2000).
- [104] J.Y. Lee, D.H. Olson, L. Pan, T.J. Emge und J. Li, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1255-1262 (2007).
- [105] S. Bourrelly, O.L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau und G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13519-13521 (2005).
- [106] J.A.R. Navarro, E. Barea, J.M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C.O. Ania und J.B. Parra, *Inorg. Chem.* **45**, 22397-2399 (2006).
- [107] WO Patent 2007/111739 A2, 4. Oktober 2007, UOP LLC (Erf.: M.M. Davis und J. Low)
- [108] Q.M. Wang, D. Shen, M. Bülow, M.L. Lau, S. Deng, F.R. Fitch, N.O. Lemcoff und J. Semanscin, *Microporous Mesoporous Mater.* **55**, 217-230 (2002).
- [109] Q. Yang, C. Xue, C. Zhong und J.F. Chen, *AIChE J.* **53**, 2832-2840 (2007).
- [110] B. Chen, S. Ma, F. Zapata, F.R. Fronczek, E.B. Lobkovsky und H.C. Zhou, *Inorg. Chem.* **46**, 1233-1236 (2007).
- [111] D.N. Dybtsev, H. Chun, S.H. Yoon, D. Kim und K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 32-33 (2004).
- [112] L. Pan, D.H. Olson, L.R. Ciemnomlonski, R. Heddy und J. Li, *Angew. Chem.* **118**, 632-635 (2006).

- [113] V. Chen, C. Liang, Y. Yang, D.S. Contrera, Y.L. Clancy, E.B. Lobkovsky, O.M. Yaghi und S. Dai, *Angew. Chem.* **118**, 1418-1421 (2006).
- [114] P.S. Bárcia, F. Zapata, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues und B. Chen, *J. Phys. Chem. B* **111**, 6101-6103 (2007).
- [115] L. Alaerts, C.E.A. Kirschhock, M. Maes, M.v.d. Veen, V. Finsy, A. Depla, J.A. Martens, G.V. Baron, P.A. Jacobs, J.F.M. Denayer und D. de Vos, *Angew. Chem.* **119**, 4371-4375 (2007).
- [116] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Stazyk, P.A. Jacobs und D.E. de Vos, *Chem. Eur. J.* **12**, 7353-7363 (2006).
- [117] T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka und S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4112-4116 (2006).
- [118] M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm und S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **17**, 3827-3832 (2007).
- [119] B. Gómez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M.A. Monge, C. Ruiz-Valero und N. Snejko, *Chem. Mater.* **17**, 2568-2573 (2005).
- [120] E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia und V. Laikhin, *Nature* **408**, 447-449 (2000).
- [121] J.A. Greathouse und M.D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10678-10679 (2006).
- [122] A.J. Fletcher, K.M. Thomas und M.J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.* **178**, 2491-2510 (2005).
- [123] D. Bradshaw, J.E. Warren und M.J. Rosseinsky, *Science* **315**, 977-980 (2007).
- [124] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk und G. Férey, *Science* **315**, 1828-1831 (2007).
- [125] Y.M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa und T.C. Kobayashi, *Angew. Chem.* **118**, 5054-5058 (2006).

- [126] A. Kondom H. Noguchi, L. Carlucci, D.M. Proserpio, G. Ciani, H. Kajiro, H. Ohba, T. Kanoh und K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12362-12363 (2007).
- [127] S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen und I.D. Williams, *Science* **283**, 1148-1150 (1999).
- [128] Q. Yang und C. Zhong, *J. Phys. Chem. B* **110**, 17776-17783 (2006).
- [129] K. Schlichte, T. Kratzke und S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **73**, 81-88 (2004).
- [130] D.-X. Xue, Y.-Y. Lin, X.-N. Cheng und X.-M. Chen, *Cryst. Growth Des.* **7**, 1332-1336 (2007).
- [131] K. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1968-1969 (2002).
- [132] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille und G. Férey, *Chem. Eur. J.* **10**, 1373-1382 (2004).
- [133] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourelly, P.L. Llewellyn und M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10223-10230 (2006).
- [134] D. Bathen und M. Breitbach, „*Adsorptionstechnik*“, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, Paris, Tokio (2001).
- [135] P.W. Atkins, „*Physikalische Chemie*“, 2. Aufl., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1996), S. 930-933.
- [136] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas und M. Thommes, „*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*“, 1. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (2004), S. 11.
- [137] R. Sips, *J. Chem. Phys.* **16**, 490-495 (1948).
- [138] R.T. Yang, „*Gas Separation by Adsorption Processes*“, 1. Aufl., Imperial College Press, London (2006), S. 143.
- [139] <http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/ZK-5.html>

- [140] A. Vishnyakov, P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, M. Bülow und Q.M. Wang, *Nano Letters* **3**, 713-718 (2003).
- [141] V. Krungleviciute, K. Lask, K. Herous, A.D. Migone, J.Y. Lee, J. Li und A. Skoulidas, *Langmuir* **23**, 3106-3109 (2007).
- [142] U. Müller, M. Schubert, H. Puetter, K. Schierle-Arndt und J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **16**, 626-636 (2006).
- [143] S. Kunz, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern (2007).
- [144] C. Prestipino, L. Regli, J.G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchnina, P.L. Solari, K.O. Kongshaug und S. Bordiga, *Chem. Mater.* **18**, 1337-1346 (2006).
- [145] J. Liu, J.T. Culp, S. Natsakhwat, B.C. Bockrath, B. Zande, S.G. Sankar, G. Garberoglio und J.K. Johnson, *J. Phys. Chem. C* **111**, 9305-9313 (2007).
- [146] DE Patent 10 2005 060 364 A1, 21. Juni 2007, BASF AG (Erf.: S. Schubert, U. Müller, M. Bosch, M. Triller und S. Hatscher).
- [147] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361-1403 (1918).
- [148] S.P. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- [149] A. D. Burrows, K. Cassar, R.M.W. Friend, M.F. Mahon, S.P. Rigby und J.E. Warren, *Cryst. Eng. Comm.* **7**, 548-550 (2005).
- [150] S.J. Gregg und K.S. Sing, „*Adsorption, surface area and porosity*“, Academic Press, London (1982).
- [151] P.L. Llewellyn und G. Maurin, in: „*Introduction to Zeolite Science and Practice*“, (Hrsg.: J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 168, Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo (2007), S. 566-567.
- [152] C.K.W. Meininghaus und R. Prons, *Microporous Mesoporous Mater.* **35-36**, 349-365 (2000).

- [153] H.K. Chae, Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O’Keeffe und O.M. Yaghi, *Science* **427**, 523-527 (2004).
- [154] D.T. Tran, X. Fan, D.P. Brennan, P.Y. Zavalij und S.R.J. Oliver, *Inorg. Chem.* **44**, 6192-6196 (2005).
- [155] L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao und Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.* **58**, 105-114 (2003).
- [156] K.S. Walton und R.Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8552-8556 (2007).
- [157] W. Böhlmann, A. Pöpl, M. Sabo und S. Kaskel, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20177-20181 (2006).
- [158] <http://www.dguv.de/bgia/de/gestis/stoffdb/index.jsp>
- [159] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe und O.M. Yaghi, *Science* **300**, 1127-1129 (2003).
- [160] B. Smit und T.L.M. Maesen, *Science* **374**, 42-44 (2002).
- [161] C. Lachet, A. Boutin, R.J.-M. Peelenq, D. Nicholson und A.H. Fuchs, *J. Phys. Chem. B* **100**, 9006-9013 (1996).
- [162] C. Serre, S. Bourellym A. Vimont, N.A. Ramsahye, G. Maurin, P.L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Fillinchuk, O. leynaud, P. Barnes und G. Férey, *Adv. Mater.* **19**, 2246-2251 (2007).
- [163] F.-X. Coudert, M. Jeffroy, A.H. Fuchs, A. Boutin und C. Mellot-Draznieks, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14294-14302 (2008).
- [164] D.N. Dybtsev, H. Chun und K. Kim, *Angew. Chem.* **116**, 5143-5146 (2004).
- [165] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R.G. Bell, C: Mellot-Draznieks und G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8487-8491 (2008).
- [166] D.M. Ruthven und S.C. Reyes, *Microporous Mesoporous Mater.* **104**, 59-66 (2007).
- [167] C.A. Grande, C. Giola und A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 85-92 (2002).

- [168] A. Möller, X. Yang, J. Caro und R. Staudt, *Chem. Ing. Tech.* **78**, 1831-1836 (2006).
- [169] B.L. Newalkar, N.V. Choudary, U.T. Turaga, R.P. Vijayalakshmi, P. Kumar, S. Komarneni und T.S.G. Bhat, *Chem. Mater.* **15**, 1474-1479 (2003).
- [170] L. Prasetyo und D.D. Do, *AIChE J.* **45**, 1892-1900 (1999).
- [171] M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl, O. Tangermann, S. Ernst und A. Wagener, *Langmuir* **24**, 8634-8642 (2008).
- [172] E. Garcíá-Pérez, J. Gascón, V. Morales-Flórez, J.M. Castillo, F. Kapteijn und S. Calero, *Langmuir* **25**, 1725-1731 (2009).
- [173] S. Wang, Q. Yang und C. Zhong, *Sep. Purif. Technol.* **60**, 30-35 (2008).
- [174] G.T. Palomino, P. Fisticaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello und C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4064-4073 (2000).
- [175] E. Fitzer, W. Fritz und G. Emig, „*Technische Chemie*“, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, Paris, Tokio (1995), S. 330.